

Modifizierung nachhaltiger Rohstoffe zur Eigenschaftsverbesserung von Compounds mit Polypropylen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

M. Sc. Marcel Meub


aus Worms

Referent:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Korreferent:	Prof. Dr. Markus Biesalski
Tag der Einreichung:	02. März 2017
Tag der mündlichen Prüfung:	19. Juni 2017

Darmstadt 2017
D 17

„Wir sind gleichsam Zwerge, die auf den Schultern von Riesen sitzen, um mehr und Entfernteres als diese sehen zu können – freilich nicht dank eigener scharfer Sehkraft oder Körpergröße, sondern weil die Größe der Riesen uns zu Hilfe kommt und uns emporhebt.“

Gleichnis nach Bernhard von Chartres um 1120



Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Januar 2013 bis Juni 2016 am Fraunhofer LBF durchgeführt.

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Dr. Roland Klein für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit sowie die interessante Themenstellung und Betreuung.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer LBF und dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn für das tolle Arbeitsklima und die vielfältige Unterstützung.

Weiterer Dank geht außerdem an Herrn Dr. Matthias Wittemann für die erfolgreiche Zusammenarbeit, die großzügige Unterstützung sowie für zahlreiche erheiternde Geschichten, welche Dienstreisewege und damit verbundene Abende an Hotelbars in Kürze passieren ließen.

Besonders möchte ich mich bei Nico Apel und Dr. Tobias Schuster für die Hilfe bei analytischen Fragestellungen und Diskussionsbereitschaft bedanken. Gleichmaßen danke ich Benjamin Groos für die Beratung in verarbeitungstechnischen Fragen. Vielen Dank auch für die zahlreichen privaten Unternehmungen sowie die Teilung meines Humors und die ständige Gesprächsbereitschaft.

Großer Dank gilt zudem Herrn Dr. Frank Malz sowie Herrn Prof. Dr. Reinhard Meusinger für die zeitintensive und hilfreiche Unterstützung in spezifischen Fragen der Kernspinresonanzspektroskopie.

Ebenso möchte ich Benjamin Prieur vom Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille für die Durchführung der Massenverlust-Kalorimetrie, die angenehme gemeinsame Projektarbeit und intensive Unterstützung sowie die ständige Suche nach Diskussion danken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Maximilian Gatterdam für sein herausragendes Engagement bei der Projektarbeit im Rahmen eines Praktikums bedanken. Zudem danke ich Katja Klump für das maßgebliche Voranbringen des Lignin-Projektes während ihrer Praktikumszeit.

Weiterer Dank gebührt Herrn Dr. Konrad Burlon für die ständige Diskussionsbereitschaft auf fachlicher wie weltlicher Ebene sowie die Vermittlung meiner arbeitsplatznahen Wohnung und die hierdurch gewonnenen Stunden an Schlaf.

Großer Dank geht zudem an meine ehemaligen Kollegen und Freunde Katja Utaloff, Christoph Kottlorz, Marco Marchegiani und Maximilian Pfeiffer für erheiternde (Mittags-)Pausen, ständige Hilfsbereitschaft, geteilte Ansichten und unzählige gemeinsame Freizeitaktivitäten. Herrn Pfeiffer danke ich zudem für das Lektorieren einiger Kapitel.

Ferner danke ich meiner Familie herzlich für die Ermöglichung meines Studiums, das Vertrauen in meine Fähigkeiten und die ständige Unterstützung bei all meinen Entscheidungen.

Außerdem möchte ich meinem Großvater für das fachliche Interesse an meiner Arbeit sowie die eigenhändige Anfertigung des Füllers danken, mit dem dieses Dokument unterzeichnet ist. Dass wir uns in seinem letzten Lebensjahr noch so viel besser kennenlernen durften, hat mir sehr viel bedeutet.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Freundin Lisa-Katrin Hörner für unerschöpfliche Geduld, Nachsichtigkeit, Motivation, Vertrauen, umfassendes Verständnis, liebevolle Unterstützung in allen Lebenslagen und nicht zuletzt zahlreiche Korrekturvorschläge zur vorliegenden Arbeit von Herzen bedanken.

1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis	i
2.	Einleitung	1
3.	Motivation	3
4.	Theoretische Hintergründe	4
4.1.	Flachs	4
4.1.1.	Die Leinenpflanze	6
4.1.2.	Fasergewinnung und -verfügbarkeit	7
4.1.3.	Leinenbearbeitung	7
4.2.	Naturfaserverstärkte Kunststoffe	9
4.2.1.	Vor- und Nachteile von Naturfaser- gegenüber Glasfasercompounds	9
4.2.2.	Fasermodifizierung	10
4.2.3.	Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen	11
4.3.	Faserkürzung bei der Verarbeitung und Messung der Faserlänge	15
4.4.	Lignin	16
4.4.1.	Struktur	17
4.4.2.	Eigenschaften	19
4.4.3.	Gewinnung von Lignin	19
4.4.4.	Anwendung von Lignin	20
4.4.4.1.	Lignin als Blendkomponente für Polymere	21
4.5.	Flammschutz	22
4.6.	Verhalten nicht mischbarer Polymere in der Schmelze	24
4.7.	Polypropylen	26
5.	Aufgabenstellung	28
6.	Strategieentwicklung	29
7.	Ergebnisteil und Diskussion	34
7.1.	Modifizierung von Flachs zur Eigenschaftsverbesserung von Compounds mit Polypropylen	34
7.1.1.	Faserauswahl	34
7.1.2.	Basisrezeptur für Compounds	37
7.1.3.	Fasermodifikation und Verarbeitung	38
7.2.	Polymerisation in Flachsfaserkavitäten	68
7.3.	Modifizierung von Lignin zur Verbesserung der Mischbarkeit mit Polypropylen sowie der Flammschutzwirkung	80
8.	Zusammenfassung	112
9.	Ausblick	116
10.	Experimentalteil	117
10.1.	Analytische Verfahren, Probenpräparation und –prüfung	117
10.1.1.	Infrarotspektroskopie und -mikroskopie	117
10.1.2.	Compoundierung von Polypropylen mit Flachsfasern mittels Miniextruder	117
10.1.3.	Herstellung von Prüfknochen mittels Babyplast	118
10.1.4.	Zugversuche mit Compounds aus Polypropylen und Flachs	118

10.1.5.	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Flachsfasern	118
10.1.6.	Rasterelektronenmikroskopie	118
10.1.7.	Compoundierung von Polypropylen mit Flachsfasern zur Herstellung von Prüfknochen mittels Mikroextruder	119
10.1.8.	Größenausschlusschromatographie	119
10.1.9.	Faserlängenbestimmung	119
10.1.10.	Mikro-Computertomographie	120
10.1.11.	Wasseraufnahme	120
10.1.12.	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie	120
10.1.13.	Thermogravimetrie	121
10.1.14.	Argyropoulos ³¹ P Kernspinresonanzspektroskopie	121
10.1.15.	Compoundierung von Polypropylen mit Lignin zur Herstellung von Prüfknochen	121
10.1.16.	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Compounds	122
10.1.17.	Zugversuche mit Compounds aus Polypropylen und Lignin	122
10.1.18.	Elementaranalyse	122
10.1.19.	Kernspinresonanzspektroskopische Aufnahmen von (modifiziertem) Lignin	122
10.1.20.	Massenverlustkalorimetrie	123
10.2.	Modifizierung von Flachs zur Adhäsionsverbesserung zwischen Faser und Matrix und mechanische Prüfung von Compounds	124
10.2.1.	Vermessung von reinem Polypropylen (LyondellBasell; Moplen HP500N) als Referenzmaterial	124
10.2.2.	Reinigung von Flachs mit Cyclohexan	125
10.2.3.	Vermessung des industriellen Standards als Referenzmaterial	126
10.2.4.	Modifizierung von Flachs mit Essigsäureanhydrid	127
10.2.5.	Modifizierung von Flachs mit Propionsäureanhydrid	128
10.2.6.	Modifizierung von Flachs mit Fettsäuren	129
10.2.7.	Modifizierung von Flachs mit Alkylketendimer	130
10.2.8.	Silanisierung von Flachs	131
10.2.9.	Modifizierung von Flachs mit Maleinsäureanhydrid gepropftem Polypropylen	132
10.2.10.	Modifizierung von Flachs mit Maleinsäureanhydrid	133
10.2.11.	Modifizierung von Flachs mit Undecylensäurechlorid	134
10.2.12.	Extraktion von faserverstärktem Polypropylen	135
10.3.	Reduzierung der Wasseraufnahme von flachsfaserverstärktem Polypropylen durch intrinsische Polymerisation	136
10.4.	Homogenisierung von Lignin-PP-Compounds durch chemische Modifizierung von Lignin und Phosphorylierung von Lignin zur Verbesserung der FlammSchutzwirkung	138
10.4.1.	Vermessung von reinem Polypropylen (Borealis; HG430MO) als Referenzmaterial	138
10.4.2.	Vermessung des Compounds mit unmodifiziertem Lignin als Referenzmaterial	139
10.4.1.	Vermessung des industriellen Standards als Referenzmaterial	141
10.4.2.	Modifizierung von Lignin mit Essigsäureanhydrid	142

10.4.3. Modifizierung von Lignin mit Methacrylsäureanhydrid	143
10.4.4. Modifizierung von Lignin mit Propionsäureanhydrid	144
10.4.5. Modifizierung von Lignin mit Maleinsäureanhydrid	145
10.4.6. Modifizierung von Lignin mit Bernsteinsäureanhydrid	146
10.4.7. Modifizierung von Lignin mit Palmitinsäurechlorid	147
10.4.8. Modifizierung von Lignin mit Dodecylbromid	148
10.4.9. Modifizierung von Lignin mit Dimethylsulfat	149
10.4.10. Modifizierung von Lignin mit Methyljodid	150
10.4.11. Modifizierung von Lignin mit Phosphorpentoxid	151
10.4.12. Modifizierung von Phosphorpentoxid-modifiziertem Lignin mit Propionsäureanhydrid	152
11. Anhang	1
Abbildungsverzeichnis	1
Abkürzungsverzeichnis	12
Literaturverzeichnis	14

2. Einleitung

Mit der Entwicklung des ersten Prozesses zur großtechnischen Herstellung eines Kunststoffes setzte Leo Hendrik Baekeland 1909 am Beispiel von Bakelit einen Meilenstein für die Makromolekulare Chemie.^[1] Inspiriert von den Einsatzmöglichkeiten dieses phenoplastischen Materials wurden in den darauffolgenden Jahrzehnten zahlreiche Verfahren zur Herstellung von synthetischen Polymeren entwickelt und etabliert, die uns heute als Standardkunststoffe bekannt sind.^[2] Dazu gehören beispielsweise Polystyrol, Polyethylenterephthalat und Polyvinylchlorid sowie Polypropylen und Polyethylen. Nachdem durch diese breite Palette an Polymeren die meisten industriell relevanten Anforderungen abgedeckt waren, entwickelte die Branche in regelmäßigen Intervallen neue Forschungstrends. Während sich in den 80er Jahren die Herstellung von Hochleistungspolymeren – wie etwa für die Anwendung im Maschinen- und Fahrzeugbau sowie in der Medizin- und Raumfahrttechnik^[3, 4] – großer Beliebtheit erfreute, verschob sich der Trend schon bald über intrinsisch leitfähige Polymere, beispielsweise für den Einsatz als Akkumulator oder Leuchtdiode,^[5] hin zum durch die „Grüne Bewegung“ und den „Ölschock“ induzierten Recycling-Hype. Dem folgten Nanomaterialien (z.B. neue Flammenschutzmittel in Reaktion auf die Bekanntmachung der entstehenden toxischen Produkte von bislang verwendeten flammeschützenden Materialien beim Verbrennungsvorgang)^[6] sowie Carbon Nanotubes für die Erzeugung von elektrisch leitfähigen Kunststoffen mit außergewöhnlicher Stabilität.^[7, 8] Einige Jahre nach der Jahrtausendwende galt das allgemeine Interesse der Branche vor allem Biopolymeren. Die Idee des Einsatzes solcher Polymere war bereits in den 80er-Jahren aufgekommen. Aufgrund der Materialeigenschaften in Verbindung mit dem hohen Preis der unausgereiften Produkte konnten sich selbige jedoch nicht durchsetzen; die zweite weiterentwickelte Generation der Biokunststoffe verzeichnet hingegen mittlerweile ein jährlich zweistelliges Wachstum.^[9] Der Drang die petrochemischen Rohstoffe hierdurch zu ersetzen, fächert den Anwendungsbereich von Biopolymeren natürlich sehr weit auf. Bislang wird beispielsweise Polymilchsäure aufgrund ihrer Dampfdurchlässigkeit und Bioabbaubarkeit als Verpackungsmaterial für Obst, Gemüse und Brot eingesetzt; die Permeabilität verhindert hierbei eine Bildung von Kondenswasser in der Verpackung.^[10] Mittlerweile gipfelt die Verwendung von erneuerbaren Ressourcen in Leichtbau-Verbundwerkstoffen. Hierbei geht es vor allem um Kosten-, Rohstoff- und die damit zusammenhängende Energieeinsparung – etwa im automobilen Bereich. Nachwachsende Rohstoffe zeichnen sich durch ihre niedrige Dichte aus. Daher werden beispielsweise Autotüren mit naturfaserverstärkten Kunststoffen ausgekleidet,^[11] diese wirken zudem akustisch dämpfend.

Die erwähnten Trends der Kunststoffforschung lassen offenkundig eine Tendenz vom reinen Profitgeschäft zur Nachhaltigkeit erkennen. Abgesehen von der Tatsache, dass sich das Forschungsinteresse meist an Problemstellungen von Unternehmen orientiert, zeigen jüngste Prozessentwicklungen und -optimierungen, dass die genannte Tendenz nicht nur durch die aufkommende Rohölknappheit, sondern auch durch ein aufkeimendes ökologisches Verantwortungsbewusstsein bedingt ist. Überdies werden auch immer mehr Firmen mit „grünem“ Hintergrund gegründet. Dazu gehört beispielsweise die bereits seit 1998 bestehende TECNARO GmbH, eine Auskopplung des Fraunhofer Instituts für Chemische Technologie, welche mit der Herstellung von ARBOFORM® – einem naturfaserverstärkten Thermoplast auf Ligninbasis – ein breites Anforderungsspektrum abdecken kann.^[12]

Besonders interessant ist hierbei nicht nur, dass die hierfür benötigten Materialien auf nachwachsenden Rohstoffen basieren, sondern auch, dass dabei Rohstoffe eingesetzt werden, die im Überfluss vorhanden sind. Anders als in Deutschland wird Flachs in Ländern wie Belgien noch immer großflächig angebaut. Interessen und Ziele von ansässigen Gruppen wie dem Algemeen Belgisch Vlasverbond – einer Vereinigung aus Flachserzeugern, -verarbeitern und -vertreibern – zeigen, dass dort für Produkte aus dem Flachssektor stetig neue Anwendungen gesucht werden. Noch drastischer als bei Flachs verhält es sich mit Lignin, welches als Abfallprodukt zu über 50 Mio. t/jahr anfällt;^[13] bis heute gibt es dafür, neben der Verbrennung zur Energiegewinnung, keine großtechnische Anwendung.^[14] Aus diesen Gründen stellt die Suche nach neuen Anwendungen für solche Rohstoffe ein interessantes Forschungsgebiet dar, welches zudem Unternehmen eine Alternative zu umweltbelastenden Materialien bietet.

3. Motivation

Natürliche Rohstoffe werden in der Chemie als Alternative zu synthetischen Stoffen auf Rohölbasis aus verschiedenen Gründen, auch für die Industrie, immer wichtiger. Hierbei spielen vor allem die Verarmung von Ölquellen und die Schärfung des Umweltbewusstseins im Zuge der „Grünen Bewegung“ eine wichtige Rolle. Nachhaltige Rohstoffe wie Flachs und Lignin werden z.B. als Füll- und Verstärkungsstoffe aber auch als Basismaterial für Kunststoffe bereits industriell verwendet. Weil sie alleine jedoch für viele Anwendungen kaum markttauglich sind, wird oft nur ein Teil der synthetischen Produkte ersetzt.

Polyolefine bilden aufgrund ihres niedrigen Preises und ihres Eigenschaftsprofils nach wie vor den größten Anteil an produzierten und verwendeten Kunststoffen. Aufgrund des hydrophoben Charakters kommt es dabei zu Problemen in der Verträglichkeit mit Naturprodukten. Auf die Kunststoffmatrix wirkende mechanische Kräfte können beispielsweise aufgrund der geringen Faser-Matrix-Adhäsion nicht ohne weiteres auf eincompoundierte Flachsfasern übertragen werden, um deren spezifische Eigenschaften für die Stabilität des Compounds zu nutzen. Außerdem sorgt die Wasseraufnahme der Fasern für Probleme; Lignin ist aufgrund seiner phenolischen Struktur schlecht mit Polyolefinen verträglich, weshalb vermutet wird, dass es bei der Verarbeitung solcher Systeme zur Aggregatbildung kommt. In beiden Fällen resultieren aus der fehlenden Verträglichkeit der Komponenten für gewöhnlich Einbußen hinsichtlich der mechanischen Stabilität der Produkte. Im Falle des Lignins ist sogar eine Abschwächung des flammschützenden Effekts wahrscheinlich.^[15]

Flachs und Lignin sind somit interessante Zuschlagstoffe für Kunststoffe, bringen aber auch einige Nachteile mit sich. Die Weiterentwicklung von Compounds mit solchen Materialien bildet daher ein sowohl wissenschaftlich interessantes wie auch zukunftsorientiertes Arbeitsfeld. Dabei geht es in erster Linie darum, die Nachteile gegenüber kommerziell eingesetzten Stoffen auszugleichen und die Verwendung von biobasierten Produkten für die Anwendung attraktiver zu gestalten. Um dies zu erreichen sind umfassende Kenntnisse über Struktur und Verhalten der zum Einsatz angedachten Materialien sowie deren Vor- und Nachteile gegenüber etablierten Produkten unabdingbar; demzufolge wird darauf im folgenden Kapitel näher eingegangen.

4. Theoretische Hintergründe

4.1. Flachs

Flachs (auch Leinen genannt) gehört zu den ältesten uns heute bekannten Kulturpflanzen. Ein genaues Alter der Pflanze lässt sich nicht feststellen.^[16] Erst 2009 kam es durch Forscher der Harvard Universität, die in Georgien auf der Suche nach Pollenproben waren, per Zufall zum Fund der bisher ältesten bekannte Flachsfaserreste. Das Alter der Pflanzenteile konnte mittels Radiokarbonmethode auf ca. 34.000 Jahre datiert werden. Aufgrund von Bearbeitungsspuren wird vermutet, dass der Flachs bereits damals in Form von Schnüren oder Seilen Anwendung fand; Pflanzenfarben deuten auf die Absicht einer Färbung hin.^[17] Noch vor 85 Jahren galten Funde aus den ersten Dynastien Ägyptens als erste Zeichen einer Nutzung von Flachs. Es handelt sich dabei um Leinkapseln und Leinfasern aus einem Ziegel der Dashurpyramide (3300 v. Chr.). Ein anderes Beispiel ist Lein in einer Leiche eines altägyptischen Totenopfers aus Dra Abu en-Naga, einem Dorf im westlichen Theben, in dem sich die Gräber zahlreicher Königinnen und Könige der 17. und 18. Dynastie befinden. Dem bestehenden Drang zur Dokumentation des hoch entwickelten ägyptischen Volkes verdanken wir heute den teilweise einfachen Zugang zur Entwicklungsgeschichte dieser Zeit. Altägyptische Darstellungen dokumentieren unter anderem Ernte, Verarbeitung, Röste sowie Hecheln von Flachs (Abbildung 1); auch für Mumifizierungen und Kleidung wurde Leinwand bzw. Leinengewebe benutzt.^[16]



Abbildung 1: Wandrelief aus dem Grab der Hetepet (ca. 2700 v. Chr.) bei dem die altägyptische Flachsernte dargestellt wird.^[16]

Auch ca. 5000 Jahre später bedienen wir uns noch ähnlicher Ver- und Bearbeitungsmethoden von Flachs. Die Flachsfaser kommt dann vor allem in Form von Leinen bei Leinwänden oder Kleidung sowie Hauswäsche, aber auch als Bezugstoff, Tischdecke oder Serviette zum Einsatz.^[18] Kurzfasern werden hingegen als Dämmmaterial in Form von Stopfwole oder

Platten eingesetzt.^[19] Nachhaltigkeit, geringe Dichte, unproblematische Arbeitshygiene, geringe Abrasivität, CO₂-Neutralität, gute Dämpfungseigenschaften und niedrige Preise machen die Fasern auch interessant für Verbundwerkstoffe.^[20] Besonders in der Automobilindustrie werden Flachsfasern in Form von Fasermatten zum Formpressen verwendet; die Matten werden dabei mit Thermo- oder Duroplasten unter Temperatureinwirkung verpresst. Neueste Methoden ermöglichen außerdem das Hinterspritzen mit Faser-Kunststoff-Granulaten – beispielsweise von Autotüren. In der Automobilindustrie machte Flachs 2008 über 64 % der eingesetzten Naturfasern aus.^[21] Weitere Produkte der Leinenpflanze neben Flachsfasern sind Werg, Schäben, Wachs und Samen. Die Nachfrage nach Flachsfasern hat sich aufgrund des bereits erwähnten herausragenden Eigenschaftsprofils sowie der CO₂-Neutralität und besonders der Nachhaltigkeit der Fasern in den letzten Jahren erholt. Flachs war zuvor von Synthetikfasern nahezu verdrängt worden.^[22]

Die Verdrängung setzte kurz nach dem 2. Weltkrieg ein, als Mineralöle plötzlich als eine leicht und billig zugängliche, scheinbar unerschöpfliche Rohstoffquelle für die synthetische Faserherstellung zur Verfügung standen. Diese Einstellung führte schließlich zum Zusammenbruch des Leinenanbaus in Deutschland und der völligen Demontage der vorhandenen Aufbereitungsanlagen. Erst in den 80er Jahren galt der Anbau von Flachspflanzen wieder als interessant für die deutsche Landwirtschaft. Die Überlegung der Wiedereingliederung entsprang einst Plänen zur Verbesserung im Nahrungs- und Futtermittelsektor, legte aber die Nutzung des Leinenanbaus zur Fasergewinnung nahe. Dies stieß auch auf Begeisterung der in Deutschland noch zahlreich vorhandenen Textilverarbeitungsstellen. Aufgrund der starken Konkurrenz im nahen europäischen Raum war allerdings klar, dass ein wettbewerbsfähiger Wiederaufbau nicht in kürzester Zeit möglich sein würde; in Frankreich, den Niederlanden und Belgien hatte sich der Anbau erfolgreich gehalten.^[23] Alle Bemühungen scheiterten letztendlich Mitte der 90er Jahre – nachdem die von Deutschland bereitgestellte Anbaufläche bereits die der Niederlande übertroffen hatte – und resultierten in einem drastischen Schwund der zum Leinenanbau zur Verfügung gestellten Fläche bis zum nahezu völligen Anbaustopp 2005. Ökonomische, technische und vermarktungsspezifische Probleme sowie die Konkurrenzsituation waren deutlich unterschätzt worden, obschon der Fokus auf die effiziente Produktion von Kurzfasern gelenkt worden war. Die großen Konkurrenzländer Frankreich, Belgien sowie die Niederlande sind bis heute vorwiegend für die Produktion von Langfasern bekannt;^[21] hierrunter fallen per Definition von Flachsbauern alle Fasern mit einer Länge von über 10 cm.

4.1.1. Die Leinenpflanze

Leinen kann grob in Wurzel, Stängel und den Verzweigungsbereich mit Blüten und samenenthaltenden Früchten eingeteilt werden. Für die vorliegende Arbeit ist vor allem der Stängel von Interesse, welcher die Flachsfasern birgt. Dieser reicht vom Wurzelende bis zum Verzweigungsbereich und bildet den Teil der Pflanze, welcher für die Faserproduktion genutzt werden kann. Die Länge des Stängels wird daher auch technische Länge, bzw. der Stängel als technische Flachsfaser bezeichnet. Er setzt sich aus Bastfaserbündeln zusammen. Flachsfasern zählen daher zu den Bastfasern.^[23]

Die Bastbündel lagern sich aus 10-30 Elementarfasern zusammen. Diese sind in pektinhaltigem Rindengewebe verklebt und werden von der Epidermis umgeben. Nach innen ist das Rindengewebe durch eine Schicht aus Kambium vom Holzzylinder getrennt. Die ausgeprägte poröse Holzphase zieht sich ins Innere bis zum Mark. Jenes umschließt das Lumen – einen den Stängel komplett durchziehenden Hohlkanal. Der schematische Querschnitt eines Leinenstängels ist in Abbildung 2 illustriert.^[16]

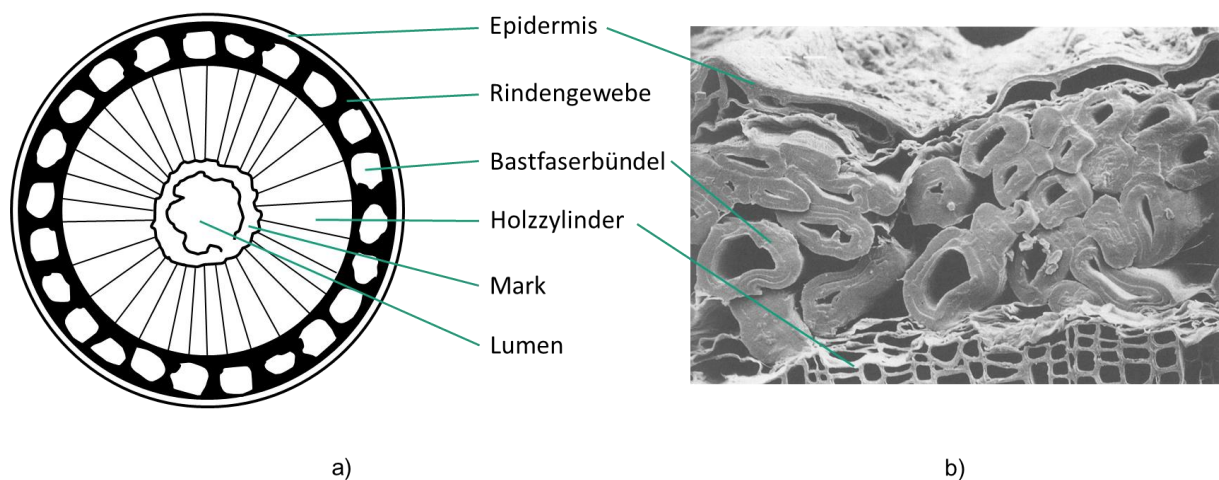


Abbildung 2: a) Schematischer Querschnitt durch einen Leinenstängel und b) mikroskopische Aufnahme eines Faserbündels.^[23] Die Epidermis umschließt das pektinhaltige Rindengewebe, in welchem die Faserbündel verklebt sind. Weiter innen folgt eine ausgeprägte, durch Kambium von der Rindenschicht abgetrennte, Holzphase. Der Holzzylinder geht bis zum Mark. Das Mark umschließt einen den Stängel durchziehenden Hohlkanal, der Lumen genannt wird.

Obschon die Biosynthese der Naturfasern grundsätzlich aus schrittweiser Polykondensation aktivierter Zuckerzwischenstufen erfolgt und auf Cellulose basiert, unterscheiden sich Pflanzenfasern vor dem Hintergrund spezifischer Stoffwechselprozesse in ihrer Zusammensetzung. Die technische Leinenfaser besteht zu über 70 % aus Cellulose. Den Rest

machen zum Großteil Hemicellulose (ca. 20 %) sowie kleinen Mengen von Lignin, Pektin, Wachs und anderen, meist wasserlöslichen, Substanzen aus.^[24]

4.1.2. Fasergewinnung und -verfügbarkeit

Die Aussaat von Leinen erfolgt von Ende März bis Anfang April; als Hauptwachstumsphase sind Mai und Juni bekannt. Die Flachsernte erfolgt nach der gewünschten Vegetationszeit – je nach angestrebtem Reifegrad – Ende Juli oder Anfang August durch Mähdrusch. Hierbei können Erträge von bis zu 3 Tonnen Saat und bis zu 6 Tonnen Röststroh pro Hektar erzielt werden.^[23, 25] Fasern können nach dem Dreschen – je nach Anwendungszweck – durch Rösten, Brechen, Schwingen und Hecheln zerkleinert bzw. verfeinert werden. Der Preis für Flachsfasern erstreckte sich 2003 von 17 Cent pro kg für Kurzfasern zur Verwendung für normale und Spezialpapiere, bis hin zu 1,60 € für Langfasern zur Textilanwendung.^[21, 26] Traditionell gelten Frankreich, Belgien und die Niederlande als wichtigste Flachs-anbau- und Produzentenländer Westeuropas. Neben dem Know-how und dem aufgrund der langjährigen Erfahrung bestehenden Vertriebsnetzwerk begünstigen auch die Klimabedingungen den Flachs-anbau in eben diesen Ländern. 2006 wurden in der Europäischen Union über 100.000 ha Land zum Anbau von Flachs genutzt. 76.278 ha davon wurden alleine von Frankreich zur Verfügung gestellt.^[21]

Leinenbestandteile sind daher sehr gut zugänglich und erklären im Zusammenhang mit dem genannten Eigenschaftsprofil die Motivation zur Verwendung der aus dem nachwachsenden Rohstoff gewonnenen Fasern.

4.1.3. Leinenbearbeitung

Je nach Anwendungszweck bzw. gewünschten Eigenschaften der Pflanzenbestandteile können nach der Ernte verschiedene Bearbeitungsprozesse folgen.

Eines der wichtigsten Verfahren ist das Röstverfahren. Hierbei werden auf biologischem Weg die Fasern in den Stängeln freigelegt; es handelt sich im Prinzip um einen Fäulnisvorgang. Die günstigen Bedingungen nach der Erntezeit führen zur Vermehrung von ohnehin schon vorhandenen Mikroorganismen, welche den Röstprozess vom Äußeren der Faser aus durchführen. Der Prozess muss rechtzeitig abgebrochen werden, um das Zersetzen der Cellulosebündel zu verhindern. Man unterscheidet zwischen Wasser- und Tauröste. Erstere wird unter Wasser durchgeführt, während die Fasern bei der Tauröste nur den Witterungsbedingungen ausgesetzt sind. Ferner ist ein chemischer Aufschluss möglich.

Nachdem ein Teil des Pflanzenleims entfernt und die Rindenschicht gelockert ist, können mechanische Verfahren genutzt werden, um die Faserbündel von den Holzbestandteilen zu befreien. Dabei kommen heutzutage Maschinenkombinationen zum Einsatz, die sogenannten Schwungflachs auswerfen; früher wurde das Stroh in mehreren Handarbeitsstufen bearbeitet. Eine vollständige Schwinge besteht aus hintereinandergeschalteten Einrichtungen: Abrolltisch für die Strohballen, Riffelmaschine, Knickmaschine und Schwingturbine. Die Materialzufuhr muss gleichmäßig erfolgen und wird daher meist überwacht. Die fundamentale Funktionsweise einer Faseraufschlussanlage ist in Abbildung 3 dargestellt.

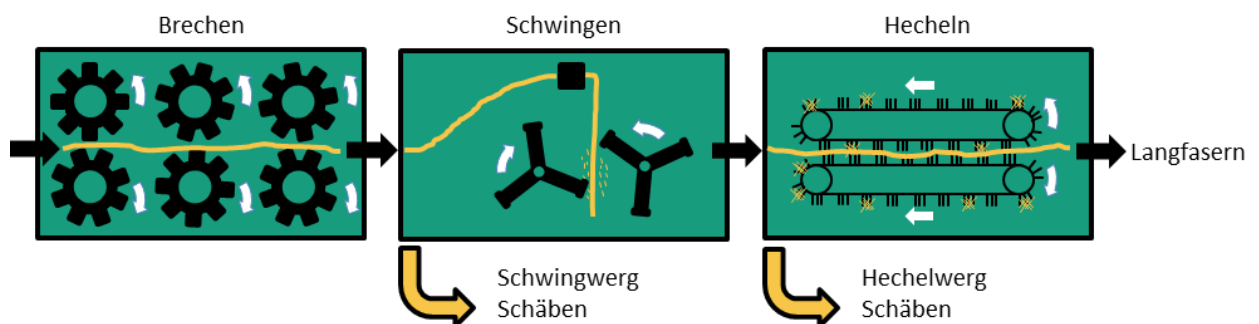


Abbildung 3: Schematische Darstellung der wichtigsten Bestandteile einer Faseraufschlussanlage. Nach der Röste können die Faserbündel durch Brechen der Holzanteile vom Rest des Stängels gelockert werden. Das Schwingwerg trennt durch Schläge von beiden Seiten einen Teil des Holzanteiles als Schäben sowie Kurzfasern – auch Werg bzw. Schwingwerg genannt – von den Bündeln ab. Danach erfolgt das Hecheln; hierbei werden die feinen Fasern durch eine Art Kamm abgetrennt; gröbere Kurzfasern (Hechelwerg) sowie Schäben bleiben in den kammartigen Segmenten hängen. Als Produkt werden Langfasern erhalten. Neben diesen kann auch von den Schäben befreites Werg in Spinnereien zu Garn versponnen werden.^[23]

In der Riffelmaschine werden vorhandene Kapseln entfernt. Aus diesen kann durch Dreschen Leinsamen gewonnen werden. Nach der Riffelmaschine wird das Stroh in die Knick- bzw. Brechmaschine geleitet, wonach es automatisch von der Schwingturbine aufgenommen wird. In der Schwingmaschine sind mindestens zwei Schwingaggregate vorhanden; das Schwingen erfolgt wechselweise von beiden Seiten am frei hängenden Stroh. Dabei werden die Holzanteile (Schäben) zusammen mit dem Werg (Kurzfasern) teilweise aus dem Stroh herausgeschlagen. Das Werg kann dann mit Hilfe einer Schüttelmaschine von Schäben befreit werden. Die strähnigen Fasern können durch Hecheln weiter verfeinert werden. Früher wurde das Stroh durch Ziehen über eine Art Kamm erneut von Werg und Schäben befreit. Heute erfolgt auch dieser Schritt maschinell. Die erhaltenen Langfasern sowie das Werg können in einer Spinnerei weiterverarbeitet werden.^[23]

4.2. Naturfaserverstärkte Kunststoffe

Der Markt für naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) ist binnen der letzten Jahrzehnte deutlich gewachsen. Die Anzahl an in der ISI *Web of Knowledge*-Datenbank registrierten Patenten zum Thema bioabbaubare, auf Lignocellulose basierende Faser-Composite ist beispielsweise zwischen den Jahren 1995 und 2004 aus dem Nichts auf fast 100 pro Jahr gestiegen.^[27] Bedingt durch die Rohölverarmung in Verbindung mit gesteigertem Umweltbewusstsein orientieren sich immer mehr Unternehmen an „grünen“ Alternativen. Darüber hinaus bringen Biocomposite auch zahlreiche Vorteile gegenüber glasfaserverstärkten Materialien mit sich. In Verbindung mit den akzeptablen mechanischen Eigenschaften der Materialien werden diese z.B. für die Bau- und vor allem die Automobilindustrie interessant. Da Letztere beim momentanen Stand der Technik besonders auf Naturfaser-Polypropylen-Compounds angewiesen ist, wird in diesem Bereich besonders intensiv an der Faser-Matrix-Kompatibilität und der Reduzierung der Wasseraufnahme geforscht. NFK kommen beispielsweise schon in Türverkleidungen, Sitzlehnen und Kofferraumauskleidungen vor;^[28] auf lange Sicht wird jedoch erwartet, dass sich der Trend zu umweltfreundlicheren Matrizen aus stärkebasierten Materialien, Polymilchsäure oder Polyhydroxyalkanoaten verschiebt.^[29]

4.2.1. Vor- und Nachteile von Naturfaser- gegenüber Glasfasercompounds

Neben den zahlreichen Vorteilen von NFK bringen diese jedoch ähnlich viele Herausforderungen im Vergleich zu glasfaserverstärkten Materialien mit sich. Anspornend wirken zunächst vor allem der vergleichsweise niedrige Kilopreis (nur ca. 30 % des Glasfaserpreises), die einfache Rezyklierbarkeit sowie die Bioabbaubarkeit des Füllmaterials.^[28] Während NFK im physikalischen und mechanischen Bereich außerdem durch ihre niedrige Dichte und das daraus folgende niedrige Gewicht (nur ca. 50 % im Vergleich zu glasfaserverstärkten Materialien), hohe spezifische Festigkeiten und Steifigkeiten sowie gute thermische und akustische Isolierungseigenschaften positiv auffallen, sorgen die höhere Wasserabsorption und die daraus folgende Quellung des Materials sowie die schlechteren mechanischen Eigenschaften (vor allem in der Schlagzähigkeit) für Probleme in der Verwendung.

Für den Verarbeitungsprozess sind die moderaten Bedingungen ohne Werkzeugverschleiß von Vorteil. Außerdem haben Naturfasern keinen abrasiven Effekt. Dem gegenüber stehen die Geruchsbildung aufgrund von Abbauprozessen sowie limitierte Verarbeitungstemperaturen. Überdies kommt es aufgrund der geringen Dichte oft zu Dosierungsproblemen.

Positiv für die Umwelt sind die CO₂-neutralen Eigenschaften der Naturfasern sowie die niedrige Produktionsenergie von nur ca. 30 % im Vergleich zu Glasfasern. Außerdem stellen Naturfasern eine erneuerbare und somit unerschöpfliche Rohstoffquelle dar. Andererseits sind die niedrige Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse (Pilzbefall, Wasseraufnahme), immense Preisschwankungen in Abhängigkeit des Ernteertrages und der landwirtschaftlichen Situation sowie von unvorhersehbaren Umweltfaktoren abhängige Qualitätsschwankungen von Nachteil.^[28] Diese Qualitätsschwankungen sind – neben den Umweltfaktoren während des Pflanzenwachstums und der Röste – auch durch die Behandlung während der Ernte, durch Transport- und Lagerungsbedingungen sowie das Alter der Fasern bedingt.^[30]

4.2.2. Fasermodifizierung

Um der schlechten Adhäsion zwischen Faser und Matrix sowie der Wasseraufnahme des Compounds entgegenzuwirken, werden Fasern oft auf verschiedenste Weise modifiziert. Hierzu gehören beispielsweise Alkylierungen, Silanisierungen, Acetylierungen und Benzylierungen, aber auch Behandlungen mit Acrylaten, Peroxiden, Permanganaten, Isocyanaten sowie mit Maleinsäureanhydrid (MA) gepfropftem Polypropylen (MAPP) und Acrylnitril. Es existieren darüber hinaus physikalische Verfahren wie z.B. eine Behandlung mit Plasma. Ziel ist dabei die auf die Matrix wirkenden Kräfte auf eincompoundierte Fasern übertragen zu können, um deren spezifische Eigenschaften für die Stabilität des Compounds zu nutzen. Aufgrund der herausragenden Eigenschaften von und der langjährigen Erfahrung mit MAPP als Haftvermittler hat sich selbiges als Standard etabliert.^[31-34] Seit diesem Jahrzehnt wird infolge jüngster Forschungsergebnisse auch der Einsatz von Enzymen zur Fasermodifizierung – nicht zuletzt aus ökologischen Gründen – immer häufiger. Diese können unter anderem Lignin, Fette, Wachse und ähnliche Störstoffe auf bzw. in der Faser zersetzen, Fasern aufräumen und die technische Faser in kleinere Faserbündel oder einzelne Faserzellen aufschließen. Dies bedingt wiederum eine Zunahme der mechanischen Belastbarkeit.^[35, 36] Unternehmen sind gegenüber Alternativen zum etablierten, preiswerten und leicht verarbeitbarem MAPP – auch aufgrund der bereits investierten Zeit zur Optimierung – allerdings oft verschlossen. Alternativen würden Investitionen sowie Forschungs- und Entwicklungsarbeit voraussetzen, wozu die Bereitschaft oft fehlt. Darüber hinaus ist der Erfolg derartiger Projekte meist ungewiss. Daher ist die Untersuchung solch alternativer Einsatzstoffe häufig Aufgabe der Forschung und wird erst nach erfolgreichen Untersuchungen für die Industrie interessant. Dies sind unter anderem Gründe für die Durchführung der vorliegenden Arbeit.

4.2.3. Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen

MAPP wird nicht nur bei NFK sondern auch bei glas- und carbonfaserverstärkten Materialien als Haftvermittler eingesetzt. Ferner spielt es eine wichtige Rolle als Copolymerprecursor in Blends und beim Recycling von Kunststoffabfall.^[37] Die klassische Herstellung von MAPP kann unter Zusatz von organischen Peroxiden aus Polypropylen und MA in der Schmelze,^[38] im festen Zustand^[39, 40] oder in Lösung^[41] erfolgen. Hierbei ist die Herstellung in der Schmelze über reaktive Extrusion das am weitesten verbreitete Verfahren. Die Maleinsäure kann dabei auf die Polypropylenkette aufgepfropft werden, sich am Kettenende befinden oder im Backbone eingebaut sein.^[42-44] Überdies kann es beim Pfropfungsprozess auch zur Entstehung von MA-Homopolymer (PMA) kommen, welches gepfropft oder frei vorliegt. Abbildung 4 und Abbildung 5 zeigen alle postulierten Mechanismen zur Herstellung von MAPP nach *Roover et al.*^[42]

Welcher der aufgezeigten Mechanismen abläuft sowie der Pfropfungsgrad, die Struktur des Produktes und die Position des Anhydrids hängen dramatisch vom gewählten Verfahren (Schmelze, Festphase oder Lösung) und den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentrationen der Verbindungen, Lösungsmittel, Additive) ab.

Im ersten Schritt erfolgt eine homolytische Spaltung des zugegebenen organischen Peroxides in zwei Radikale. Die Radikale werden über eine Wasserstoffabstraktion auf PP-Ketten übertragen. Aus Stabilitätsgründen entstehen Radikale dabei für gewöhnlich am tertiären Kohlenstoffatom.^[45] Die Radikalpräsenz führt folglich entweder zum β -Abbau (Abbildung 4 Schritt A) des Polymers oder zur Aufpfropfung von MA (Abbildung 4 Schritt B). Obwohl die intramolekulare β -Spaltung bei der Herstellung von MAPP über reaktive Extrusion sehr schnell abläuft und daher dominant ist,^[46] wird auch dieser Reaktionsweg in der Literatur erwähnt.^[47] Die auf diesen Reaktionsschritt folgende Kettenspaltung (Abbildung 4 Schritt C) wirkt aufgrund der Resonanzstabilisierung des Radikals unwahrscheinlich, ist aber ebenfalls in der Literatur beschrieben.^[42]

Nach der β -Spaltung (Abbildung 4 Schritt A) kann der Alkenrest über eine Alder-En-Reaktion mit MA reagieren, was in einem Pfropfprodukt resultiert. Dieser Reaktionspfad kann durch den Einsatz niedrigmolekularer PP-Verbindungen und hoher Anhydridkonzentrationen bei langen Reaktionszeiten unter Hochdruck und -temperatur favorisiert werden. Der Radikalrest wiederum kann über mehrere Wege weiterreagieren. Zum einen kann es zur Depolymerisation (Abbildung 4 Schritt E) kommen, welche nach Herman et al. allerdings erst ab über 300°C favorisiert wird;^[48] bei 190°C werden beispielsweise noch keine gasförmigen Produkte erhalten.^[42] Zum anderen kann das PP-Radikal durch Radikaltransfer (Abbildung 4

Schritt F) oder Rekombination (Abbildung 4 Schritt G) weiterreagieren. Außerdem ist die Aufpfropfung von MA am Kettenende möglich (Abbildung 4 Schritt H).

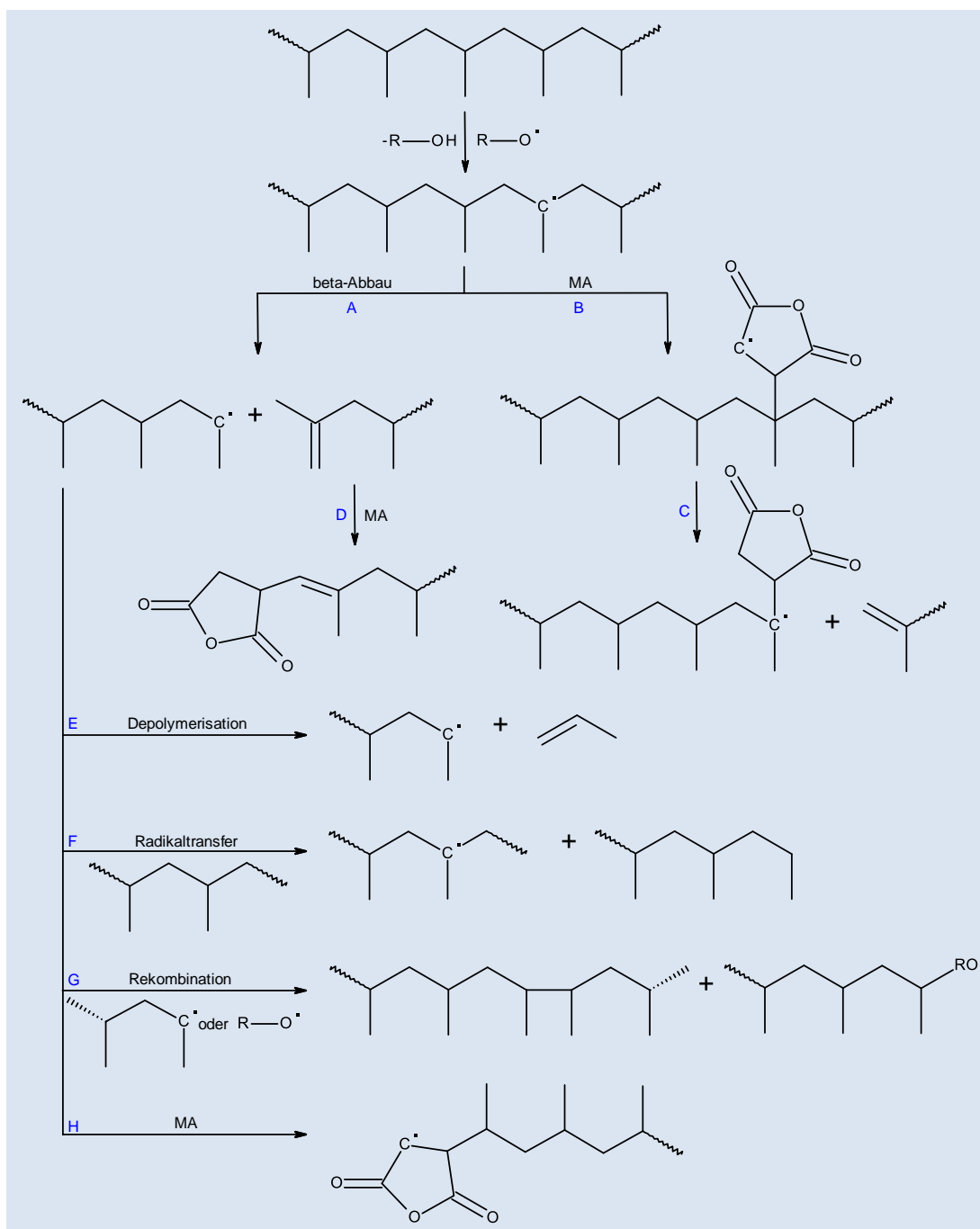


Abbildung 4: Postulierte Mechanismen für die Herstellung von MAPP nach Roover et al. Nach dem Zerfall des Peroxides wird ein Radikal auf die PP-Kette transferiert. Diese kann anschließend abbauen (A) oder mit MA weiterreagieren (B). Letzteres kann ebenfalls in einer Kettenspaltung (C) resultieren, was aufgrund der Resonanzstabilisierung des Radikals am MA jedoch unwahrscheinlich ist. Aus der Spaltung (A) entstehen zwei Abbauprodukte. Das Produkt mit der Doppelbindung kann MA in einer Alder-En-Reaktion terminal binden (D). Das PP-Radikal kann wiederum depolymerisieren (E). Ferner ist ein Radikaltransfer auf eine andere Kette (F) oder eine Rekombination mit weiteren Radikalen (G) möglich. Außerdem kann es zur terminalen Pfropfung von MA kommen (H). Letzteres kann wie in Abbildung 5 skizziert weiterreagieren.^[42]

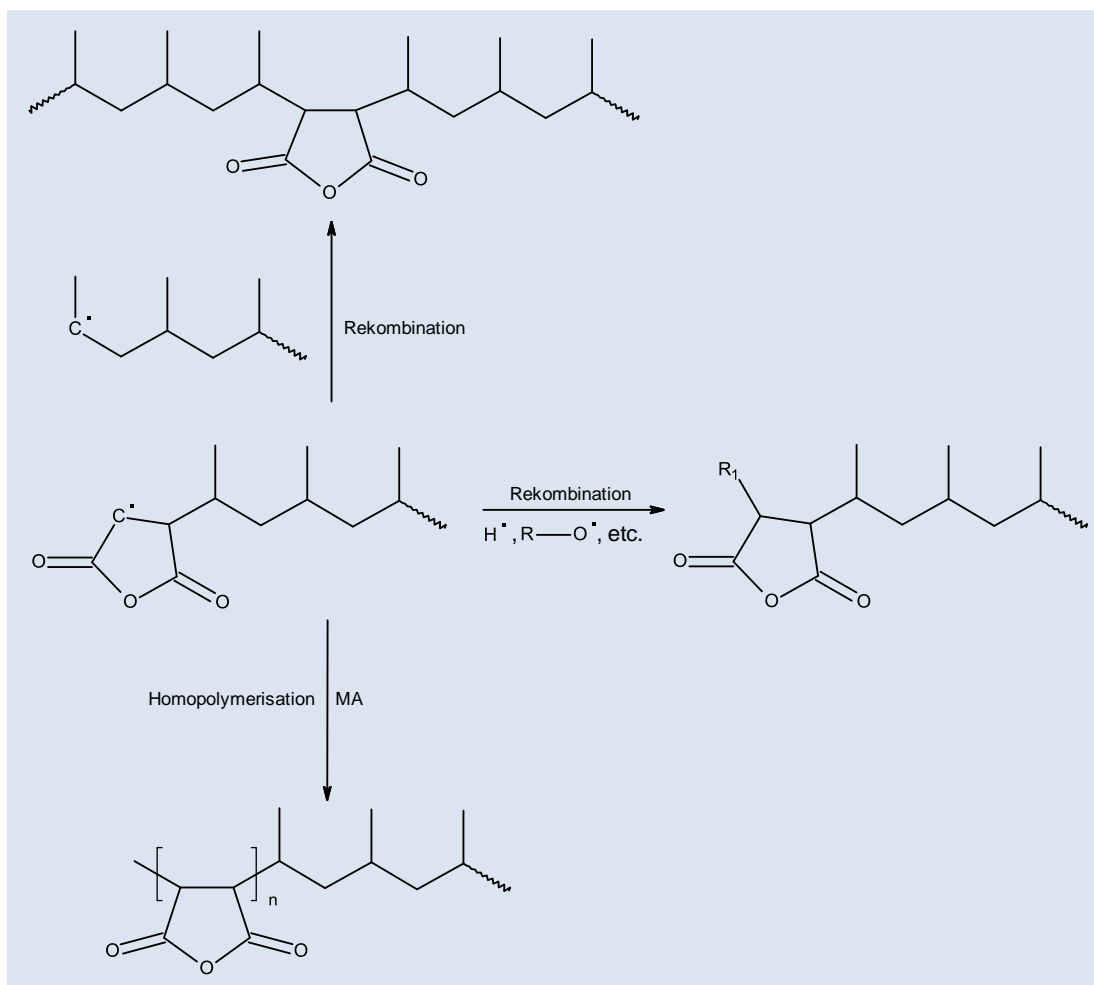


Abbildung 5: Postulierte Mechanismen für die Herstellung von MAPP nach Roover et al. Das Ausgangsprodukt entsteht wie in Abbildung 4 beschrieben und kann durch Rekombination mit hoch- oder niedermolekularen Radikalen abreagieren. Im ersten Fall wird MA hierdurch in den Backbone eingebaut. Neben den Rekombinationsmöglichkeiten wird außerdem die Anlagerung von weiterem MA beobachtet, welche zu MA-Oligomeren am PP-Kettenende führt.^[42]

Das terminal gepfropfte Intermediat (Abbildung 4 Schritt H) kann durch Rekombination mit hoch- oder niedermolekularen Radikalen weiterreagieren. Außerdem wurde die Homopolymerisation von MA aus demselben Intermediat nach kontroversen Diskussionen^[43] von Roover et al. als nachgewiesen erklärt.^[42]

Zur Haftvermittlung von naturfaserverstärktem PP werden kurzkettige MAPPs mit hohem MA-Pfropfungsgrad verwendet. Hierbei werden schon Pfropfungsgrade von $\sim 1\%$ der Wiederholungseinheiten als „hoch“ bezeichnet. Das MAPP wird bei der Herstellung des Compounds als Granulat oder Pulver zugegeben und kann in der Schmelze mit den OH-Gruppen der Fasern reagieren.^[31, 49] Hierbei entsteht eine kovalente Bindung des MAPPs mit der Faser. Jene wird durch Verschlaufung und physikalische Wechselwirkung der Matrix mit dem PP-Backbone des Haftvermittlers verankert. Somit entsteht eine kovalente Faser-Matrix-Bindung.^[50] Abbildung 6 illustriert den zugehörigen Mechanismus.

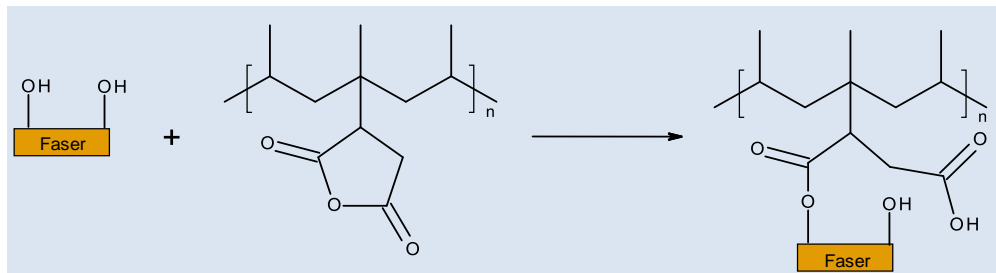


Abbildung 6: Mechanismus der Anbindung von MAPP an die Hydroxylgruppen von Naturfasern. Jedes MA kann theoretisch ein- oder zweifach an die Faser binden. Dabei können prinzipiell auch zwei Fasern an ein MA gebunden werden. Letzteres ist aus sterischen, ersteres aus entropischen Gründen jedoch unwahrscheinlich. Das Anhydrid ist außerdem reaktiver als die Maleinsäure, weshalb für gewöhnlich von Einfachbindungen mit einer frei vorliegenden Säuregruppe ausgegangen wird.

4.3. Faserkürzung bei der Verarbeitung und Messung der Faserlänge

Während des Extrusions- und Injektionsprozesses werden Fasern hohen Scherkräften ausgesetzt. Dabei kann es zur Faserkürzung kommen. Da die Länge der Fasern sehr wichtig für den Verstärkungseffekt ist, haben Extrusions- und Injektionsparameter sowie die ursprüngliche Faserlänge einen dramatischen Einfluss auf die Mechanik des entstehenden Compounds. Dahingehend kann eine kritische Faserlänge l_c definiert werden, welche einen Wert angibt, der beschreibt, ab welcher Faserlänge ein Verstärkungseffekt überhaupt erst beobachtet werden kann. Gleichung 1 zeigt, wie die kritische Faserlänge definiert ist. Hierbei beschreibt r den Radius der Faser, σ_F deren Streckgrenze (Faserfestigkeit bzw. Faserzugspannung) und τ die aus der Kelly-Tyson-Gleichung resultierende Scherfestigkeit.^[51]

$$l_c = \frac{r \sigma_F}{2 \tau} \quad (1)$$

Um zu bestimmen, ob die resultierenden Fasern theoretisch lang genug sind, um einen verstärkenden Effekt zu haben, müssen diese in den hergestellten Compounds bestimmt werden. Dazu muss die Faser aus der Matrix zurückgewonnen werden. Dies wäre etwa durch Extraktionen des PPs mit Xylol oder Tetrachlorethen möglich.

Die Fasern können z.B. auf ihre geodätische Länge untersucht werden, indem sie – auf einen Plastikfilm deponiert – durch Anlegen eines Vakuums in Richtung einer Kammer gezogen werden. Sobald der Film reißt, werden die Fasern auf eine Glasplatte geschleudert und währenddessen von der Kamera erfasst. Dabei werden alle Formfaktoren jeder Faser detektiert. Mit Hilfe eines Algorithmus‘ können überlappende Fasern eliminiert werden. Aus den übrigen Fasern werden die gewünschten Werte ermittelt.^[52]

4.4. Lignin

Lignine unterscheiden sich vom bisher beschriebenen Flachs grundlegend hinsichtlich ihres Aufbaus und Eigenschaftsprofils sowie der Verfügbarkeit. Daher bieten sich für diese Stoffklasse auch andere Einsatzmöglichkeiten an. Um dies nachzuvollziehen ist auch hier eine detailliertere Auseinandersetzung mit den stoffspezifischen Eigenschaften nötig.

Lignin ist eine Abwandlung vom lateinischen Wort *lignum* und bedeutet Holz. Im natürlichen Zustand – das heißt vor dem Isolationsprozess aus der Pflanze – wird üblicherweise von Protolignin gesprochen.^[53] Lignin gilt als eines der wichtigsten aromatischen Biopolymere und ist Hauptbestandteil der Zellwände von Embryophyten, in denen es als Stabilisator der Cellulosefibrillen dient.^[54, 55] Der Zellwandaufbau ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

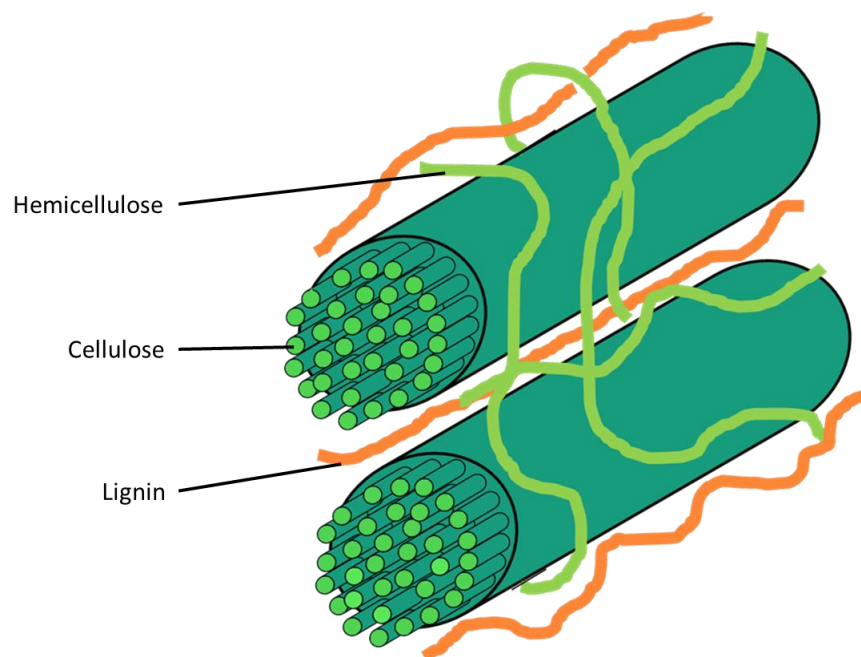


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer pflanzlichen Zellwand von Embryophyten. Die Cellulosefibrillen sind in einer Art Matrix eingebettet, die zum Großteil aus Hemicellulose und Lignin besteht. Die Zellwand dient zum Schutz der Zelle und wirkt zudem formgebend. Lignin kommt hierbei als Stabilisatormaterial zum Einsatz.

Die Zellwand erfüllt neben der Formgebung auch eine schützende Funktion. Die hierfür notwendige Stabilität resultiert aus der Struktur. Die Cellulosefibrillen der Zellwand werden hierbei von einer größtenteils aus Hemicellulose und Lignin bestehenden Matrix umschlossen. Jedes Jahr entstehen alleine bei der Papierproduktion über den Kraft-Aufschluss an die 50 Mio. t Lignin als Nebenprodukt. Zudem fallen in Bioraffinieren ebenfalls große Mengen an Lignin – beispielsweise bei der Synthese von Cellulose-Ethanol – an.^[56] Überraschenderweise existieren bis heute für Lignin kaum alternative Anwendungen zur Energiegewinnung durch Verbrennung im Kraft-Prozess.^[57]

4.4.1. Struktur

Lignin besteht überwiegend aus substituierten Phenoleinheiten, welche zu einem polyaromatischen Makromolekül verknüpft sind. Die resultierende komplexe Struktur macht Lignin zu einem amorphen Polymer und ist stark vom Isolationsprozess sowie dem pflanzlichen Ursprung abhängig. Das Lignin entsteht durch radikalische Polymerisation von Monolignolen, welche sich nur durch die Substitution von Methoxygruppen an den Phenylpropanoiden unterscheiden.^[57, 58] Die Monolignole des Lignins sind in Abbildung 8 dargestellt.

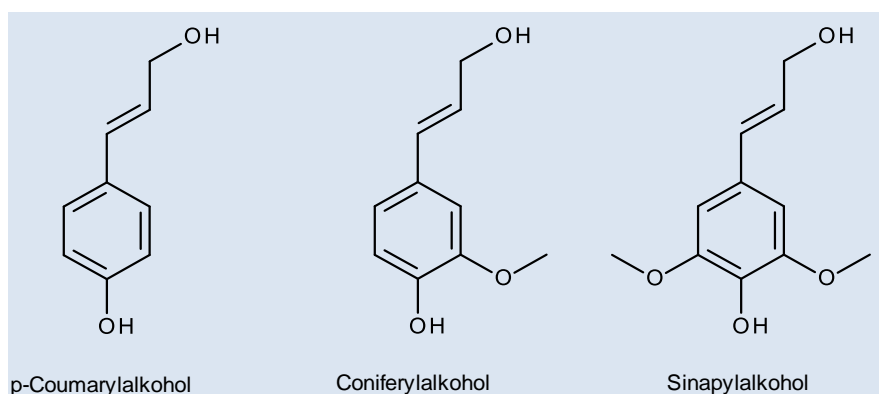


Abbildung 8: Monolignole – die Grundbausteine des Lignins. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Anzahl an Methoxysubstituenten und können sich durch radikalische Polymerisation verknüpfen. Die Initiierung erfolgt enzymatisch.^[53]

Mittels Enzymen wie Peroxidase oder Laccase können die phenolischen Hydroxylgruppen der Monolignole oxidiert werden. Die resultierende Form der Verbindungen ist resonanzstabilisiert und kann durch radikalische Kupplungen rearomatisiert werden.^[57] Aufgrund von Umwandlungsprozessen bei der Gewinnung von Lignin ist die genaue Struktur von Protoligninen bis heute ungeklärt. Allerdings ist die Häufigkeit der verschiedenen Monolignole in unterschiedlichen Pflanzentypen gut untersucht. Während in Weichholz-Lignin beispielsweise überwiegend Coniferylalkohol verknüpft ist, bestehen Hartholz-Lignine zudem aus Sinapylalkohol. Gras-Lignine hingegen enthalten alle drei Monolignoleinheiten in nennenswertem Maße.^[59]

Was bezüglich der Struktur bekannt ist, sind die unterschiedlichen Arten der Verknüpfungsmöglichkeiten. Am häufigsten kommen β -O-4-Verknüpfungen vor. Diese machen ca. 50% aller Verknüpfungen in Lignin aus; eine Stereoregularität bleibt dabei aus.^[57, 58, 60] Abbildung 9 zeigt exemplarisch die möglichen Bindungstypen nach Laurichesse et al.^[58] Zudem können die im Lignin vorhandenen funktionellen Gruppen eingesehen werden.

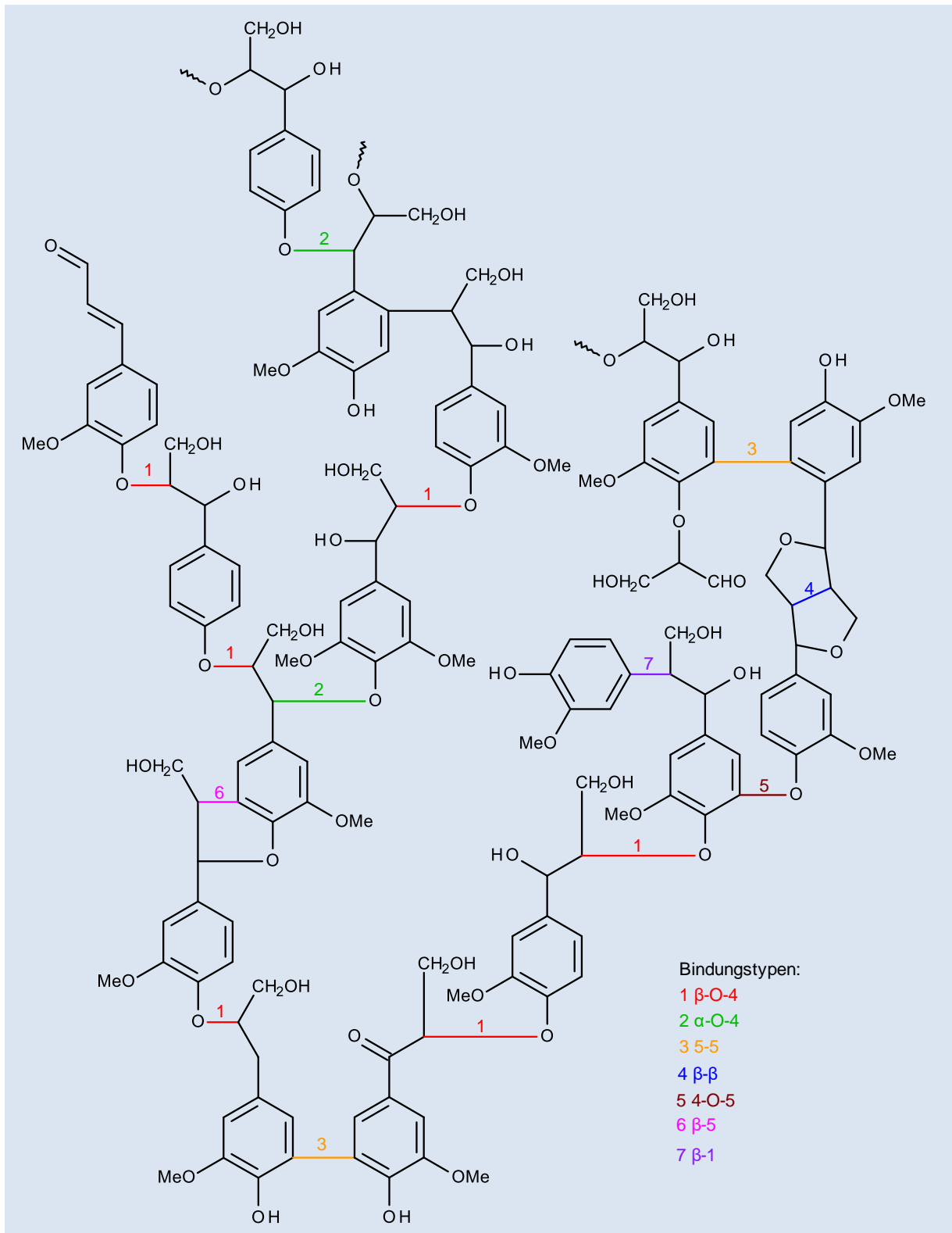


Abbildung 9: Mögliche Ligninstruktur mit den wichtigsten Bindungstypen. Die verschiedenen Monolignole sind im Lignin zu einer Polymerstruktur verbunden. Am Häufigsten kommt dabei der β -O-4-Bindungstyp vor, welcher ca. 50% der Verknüpfungen ausmacht. Zudem sind die verschiedenen funktionellen Gruppen des Lignins zu sehen. Hierbei dominieren OH-Funktionen.

Aliphatische Hydroxylgruppen machen hierbei – gefolgt von Methoxygruppen – den Großteil der funktionellen Gruppen aus. Außerdem kommen auch phenolische Hydroxylgruppen und Carbonylgruppen in nennenswerter Anzahl vor.

4.4.2. Eigenschaften

Die meisten Eigenschaften des Lignins sind stark von dessen pflanzlichem Ursprung abhängig. Allgemein gilt, dass Lignin zur Festigkeit von Pflanzen beiträgt und deren Zellwand durch seine Hydrophobizität impermeabel für Wasser macht; außerdem wirkt Lignin antioxidierend und antimikrobiell. Aufgrund des pflanzlichen Ursprungs ist es außerdem CO₂-neutral. Das Molekulargewicht liegt zwischen 1.000 und 20.000 g/mol; eine exakte Bestimmung gestaltet sich durch die Verzweigung schwierig.^[59] Lignin verhält sich thermoplastisch; die Glasatemperatur (T_g) variiert stark mit der gewählten Isolationsmethode. Zudem haben die thermische Vorgeschichte und das absorbierte Wasser eine immense Auswirkung auf die T_g . Diese steigt außerdem mit dem Molekulargewicht an und befindet sich für gewöhnlich zwischen 90 und 150 °C.^[58] Bei höheren Temperaturen kommt es ferner zu einer komplexen Zersetzung. Bei Temperaturen von bis zu 275 °C werden dabei Hydroxylgruppen dehydriert, die sich an Benzylgruppen befinden.^[61] Parallel brechen α - und β -Verbindungen zwischen Alkylarylethern bis zu Temperaturen von 300 °C auf. Danach kommt es zur Abspaltung der aliphatischen Ketten vom Aromaten, gefolgt von C-C-Bindungsbrüchen zwischen 370 und 400 °C. Schließlich kommt es bei 500-700 °C unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, Methan etc. zur Kohlebildung.^[58, 62]

4.4.3. Gewinnung von Lignin

Man unterscheidet bei der Gewinnung von Lignin zwischen Prozessen auf analytischer und industrieller Skala. Bei ersteren wird die Extraktion des Lignins mit dem Ziel durchgeführt, selbiges möglichst in der *in vivo* Form zu isolieren. Allerdings kommt es auch hier zum Bruch von Aryletherbindungen; Kondensations- sowie Oxidationsreaktionen sind ebenfalls möglich. Ein weiterer Nachteil der Gewinnungsmethoden sind die niedrigen Ausbeuten.^[63, 64]

Bei der Papierherstellung hingegen fällt Lignin in sehr großen Mengen als Nebenprodukt an. Hierbei kommt es zu erheblichen strukturellen Modifizierungen des Lignins. Die wichtigste Methode zur Papiergewinnung bildet der Kraft-Prozess mit einer Masse von ca. 120 Mio. t Papier pro Jahr.^[65] Lignin und Hemicellulose werden hierbei mit einem heißen, wässrigen NaOH/Na₂S Gemisch (Weißlauge) aus Holz herausgelöst. Das resultierende Gemisch wird aufgrund der Einfärbung als Schwarzlauge bezeichnet. Während des Extraktionsvorganges

kommt es durch die chemische und thermische Beanspruchung des Lignins zum teilweisen Abbau (Bruch der Arylether-Bindungen), welcher maßgeblich für die Löslichkeit in Weißlauge verantwortlich ist. Durch Kondensationsreaktionen werden ferner neue C-C-Bindungen geknüpft sowie Schwefel in kleinen Mengen eingebaut. Nach der Abtrennung der vollständigen Holzfasern kann das Lignin durch Aufkonzentrieren aus der Schwarzlauge gewonnen werden, welche wieder zu Weißlauge umgesetzt wird.^[53, 66] Ein weiterer wichtiger Prozess zur Ligningewinnung ist der Bisulfat-Prozess.^[65, 66] Da der Großteil des Lignins beim Kraft-Verfahren zur Energiegewinnung verbrannt wird, stellt das Lignosulfonat aus dem Bisulfat-Prozess den Großteil des kommerziell erhältlichen Lignins dar.^[67] Lignin fällt ferner im sogenannten Soda-Prozess in ähnlicher Form wie im Kraft-Prozess an; allerdings kommt es hier nicht zum Einbau von Schwefel.^[57] Weiterhin ist es möglich Lignin mittels organischer Lösemittel zu extrahieren. Hierdurch werden Kondensationsreaktionen unterbunden, was dazu führt, dass das erhaltene Lignin dem Protolignin ähnlicher ist als bei den anderen industriellen Prozessen. Auch bei diesem sogenannten Organosolv-Prozess sind die erhaltenen Ligninstrukturen meist völlig schwefelfrei.^[68-71]

4.4.4. Anwendung von Lignin

Aufgrund der Knappheit an fossilen Brennstoffen und der Zunahme des Umweltbewusstseins ist die Verwendung von Lignin von kommerziellem Interesse. Nahrungsmittelpflanzen werden bereits zur Gewinnung von Biomasse verwendet, sind aber aufgrund der Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie und des hohen Wasserbedarfs uninteressanter als Waldpflanzen. Lignin fällt jährlich zu weit über 50 Mio. t als Nebenprodukt der Zellstoffindustrie an und ist das nach Cellulose am zweithäufigsten in der Natur vorkommende Polymer. In Verbindung mit den umweltfreundlichen Eigenschaften und dem niedrigen Preis, stellt dessen Verwendung anstelle von petrochemischen Stoffen ein reizvolles Forschungsgebiet dar.^[57, 59]

Es wird zwischen Anwendungen unterschieden, für die das Lignin noch modifiziert werden muss und jenen, in welchen es ohne weitere Behandlung eingesetzt werden kann. Durch chemische Modifizierung können z.B. die Löslichkeit, die chemische Reaktivität und die Prozessierbarkeit von Lignin positiv beeinflusst werden. Die Modifikation kann entweder zum Einbringen neuer chemischer Funktionalitäten oder auch zum Maskieren von OH-Gruppen verwendet werden. Beim Upscaling treten hierbei aufgrund der strukturellen Diversität oft Probleme auf; diese haben – trotz der vielfältigen Einflussmöglichkeiten auf Lignin – bislang die Verwendung auf industrieller Ebene weitgehend verhindert.^[59]

Durch Fragmentierung bietet sich die Möglichkeit zur Nutzung des Lignins als Kohlenstoffquelle für niedermolekulare Produkte wie beispielsweise Phenole, DMF, DMSO,

Kohlenstoffmonoxid und Methan.^[58, 72] Andere Verwendungsmöglichkeiten ohne vorherige Modifizierung sind beispielsweise der Einsatz als Antioxydations- und Flammschutzmittel. Hierbei treten allerdings oft Probleme in Verbindung mit der niedrigen Zersetzungstemperatur, der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften und der Matrixkompatibilität auf.^[58] Ein weiteres, interessantes Anwendungsbeispiel ist der Einsatz als Ersatzmaterial für anorganische Füllstoffe.

Lignin wird ferner bereits von Firmen wie der TECNARO GmbH zusammen mit Flachs oder anderen Naturfasern auf standardmäßigen Spritzgussmaschinen zu Formteilen verarbeitet. Lignin bildet dabei die Matrix, die durch Naturfasern verstärkt wird. Das Material wird unter dem Namen ARBOFORM[®] geführt.

4.4.4.1. Lignin als Blendkomponente für Polymere

Die bereits angesprochene Erschöpfung von fossilen Ressourcen wirkt sich nicht nur auf den Landwirtschafts- und Textilsektor aus, sondern setzt bei einem Großteil der chemischen Industrie den Trend zur Verwendung erneuerbarer Ressourcen für die Herstellung sogenannter Biokunststoffe. Zudem wirkt sich das Ersetzen von klassischen mit biobasierten Kunststoffen positiv auf die Umwelt – im Besonderen auf die Menge an CO₂-Emissionen – aus. Neben vielen anderen Vorteilen ist außerdem die Möglichkeit gegeben, die Kunststoffe biologisch abbaubar zu gestalten. Selbstverständlich müssen hierfür auch Additive wie Farbstoffe, Flammschutzmittel und Antioxydantien aus natürlichen Mineralien hergestellt werden, um vollständig „grüne“ Materialien zu erhalten.^[73] Lignin glänzt in der Verwendung als Blendkomponente unter anderem durch seine Bioabbaubarkeit, geringe Dichte, niedrige Abrasivität und immense Verfügbarkeit.^[74-76] Daher wird auf diesem Gebiet für den Einsatz in verschiedensten Produkten binnen der letzten 20 Jahre intensiv geforscht. Hierzu gehören Untersuchungen zu Produkten mit biobasierten Matrizen (Stärke^[77], Soja^[78], Naturkautschuk^[79]) genau wie Nachforschungen zu auf Epoxid^[80] oder Phenol-Formaldehydharz^[81] basierenden Kunststoffen. Interessant – in Anbetracht des Matrixpreises und der aktuellen Marktlage – ist auch die Verwendung von Lignin als Blendkomponente in Polyolefinen.^[75, 76]

Probleme treten bei der Herstellung von Lignin-gefüllten Kunststoffen vor allem durch die vergleichsweise niedrige Zersetzungstemperatur von Lignin auf, die einige Matrixpolymere aufgrund der nötigen Verarbeitungstemperaturen bereits ausschließt. Die Zersetzungstemperatur hängt hierbei stark von der Herkunft des Lignins sowie der Extraktionsmethode ab; der Zerfall beginnt bei Temperaturen zwischen 100 und 190 °C^[61, 62],

^{76]} und führt zum dramatischen Abfall der mechanischen Eigenschaften des resultierenden Compounds. Außerdem kann die Zersetzung unter Gasbildung zu Lunkern führen.

In Verbindung mit Polyolefinen führt die durch unterschiedliche Polaritäten bedingte Inkompatibilität der Materialien zur Phasenseparation. Auch darunter leidet die mechanische Stabilität des resultierenden Kunststoffes. Um dem entgegenzuwirken werden hier mit MA gepfropfte Polymere eingesetzt, welche bereits in holzfaserverstärkten Materialien verwendet werden und daher gut untersucht sind (vgl. Abschnitt 4.2.3).^[76, 82] Durch Anbindung des MA an die alkoholischen Gruppen des Lignins wird der Haftvermittler am Lignin kovalent verankert und kann mit dem Matrixpolymer verschlaufen. Daraus folgen bessere mechanische Eigenschaften sowie eine homogenere Verteilung im Compound.^[76]

4.5. Flammschutz

Lignin wirkt aufgrund der hohen Verkohlungsfähigkeit und der geringen Wärmefreisetzung beim Verbrennen bereits als Flammschutzmittel.^[73] Zwischenzeitlich wurden auch radikalfangende Eigenschaften vermutet. Durch geeignete Modifizierungen des Lignins ist vielleicht sogar eine Verbesserung der Flammschutzeigenschaften möglich; der Inkompatibilität mit hydrophoben Matrizen kann etwa durch chemische Modifizierungen entgegengewirkt werden.^[83] Dieses Kapitel soll zum einen die Bedeutsamkeit von Flammschutzmitteln heutzutage sowie die verschiedenen Mechanismen unterschiedlicher Klassen von Brandhemmern darlegen, die genutzt werden können, um die bereits vorhandene Flammschutzwirkung des Lignins noch zu verstärken.

Fast ein Drittel aller Brände entfachen heutzutage in Gebäuden. Hierbei entstehen jährlich Schäden von mehreren 100 Milliarden Euro. In ca. jedem 100. Fall wird überdies ein Todesopfer gefordert. Obschon die Zahl der Opfer zwischen 2005 und 2010 um etwa 50 % abgesunken ist, wurden 2010 noch immer 23.900 Brandopfer weltweit erfasst.^[84]

Angesichts der hohen Anzahl an Kunststoffartikeln pro Haushalt in Verbindung mit der – auf ihre Kohlenwasserstoffstruktur zurückzuführende – leichten Entflammbarkeit selbiger unter immenser Freisetzung an Wärmeenergie werden Feuer in Häuserbränden durch Kunststoffe oft noch verstärkt; auch aufgrund des Auftretens von Rauch und giftigen Gasen bei der Verbrennung zählen Flammschutzmittel zu den wichtigsten Additiven.^[85] Die Minimierung des Brandrisikos durch die Additivierung von Kunststoffartikeln mit Flammschutzmitteln ist daher in manchen Bereichen (z.B. Bauwesen, Möbel und Elektrotechnik) mittlerweile sogar gesetzlich festgelegt.^[86] Im Zuge dessen steigt auch die Nachfrage nach neuartigen Flammschutzmitteln, da der Einsatz von Halogenen und Schwermetallen zum Flammschutz aus ökologischen Gründen rückläufig ist. Dies wird teilweise auch mittels

Umweltschutzregularien bestimmt, wodurch – aufgrund ähnlicher Effizienz – der Einsatz und die Entwicklung phosphorhaltiger Additive immer mehr an Bedeutung gewinnen.^[87-89]

Flammschutzmittel können, wie im Folgenden beschrieben, auf physikalische Weise (durch Kühlen, Beschichten und Verdünnen) sowie auf chemische Weise (durch Beseitigung energiereicher Radikale in der Gasphase oder durch die Ausbildung einer schützenden Kohle- oder Oxidschicht in der festen Phase) wirken.^[90]

Ein sich stark endotherm zersetzendes Flammschutzmittel kann das System abkühlen, bis die Verbrennungstemperatur des Kunststoffes unterschritten ist, während die Bildung einer vor Hitze schützenden Schicht den Wärme- und Materialtransfer zwischen Feuer und Kunststoff verhindern kann. Im 3. Fall der physikalischen Flammschutzmittel werden inerte Füllstoffe eingesetzt, welche das Polymer zum einen verdünnen und somit die Menge an brennbarem Material reduzieren, zum anderen bei der Zersetzung Inertgas freisetzen, welches zur Erstickung der Flamme führt. Chemische Flammschutzmittel können in der kondensierten Phase verkohlen und somit eine Schutzschicht auf der Materialoberfläche bilden. In der Gasphase kann das Flammschutzmittel und/oder seine Zersetzungsprodukte in den Radikalmechanismus der Verbrennung eingreifen und das System so abkühlen.^[91]

Ein bekanntes Beispiel für physikalische Flammschutzmittel ist Aluminiumhydroxid. Es verdünnt den Kunststoff, setzt beim Erhitzen Wasser frei und bildet eine Metalloxidschicht aus. Im Falle der phosphorhaltigen Additive handelt es sich um chemisch wirkende Flammschutzmittel. Beim Erhitzen des Materials kommt es zur Bildung von Phosphorsäure und Phosphorsäurederivaten, welche durch endotherme Reaktionen als Kühlmittel fungieren. Zudem verkohlen sie und bilden eine glasartige Schutzschicht auf der Kunststoffoberfläche, welche den Sauerstoffkontakt unterbricht. Darüber hinaus können flüchtige Phosphorverbindungen in der Gasphase die stark exotherme Oxidation von Kohlenstoffmonoxid verhindern. In sauerstoffhaltigen Polymeren werden phosphorhaltige Flammschutzmittel außerdem eingesetzt, um die Dehydratisierung des Kunststoffes zu katalysieren.^[92] Es handelt sich bei gängigen Flammschutzmitteln also oft um Kombinationen der chemischen und physikalischen Wirkungsmechanismen.

4.6. Verhalten nicht mischbarer Polymere in der Schmelze

Bei der Einarbeitung von Lignin in ein Polymer wirkt ersteres wie eine Blendkomponente. Die meisten Polymere sind nicht mischbar. Dies hängt von verschiedenen Faktoren ab; die Mischbarkeit nimmt jedoch mit steigender Kettenlänge aus entropischen Gründen stets ab (Florry-Huggins-Modell). Auf die Morphologie von Blends kann jedoch über verschiedene Faktoren Einfluss genommen werden, die im Folgenden beschrieben sind.

Zur Beschreibung von Änderungen in der Mikrostruktur zweier nicht mischbarer Polymere, die im geschmolzenen Zustand vermennt werden, kann – wie auch bei unmischbaren Flüssigkeiten oder Gasen – eine dimensionslose Kapillarzahl Ca definiert werden, die das Verhältnis von Scherkräften zu Oberflächenspannungen beschreibt. Dieses ist ein Maß für die Deformation eines dispergierten Tropfens in der Matrix (Gleichung 2).

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} r}{\sigma} \quad (2)$$

Hierbei steht η_m für die Viskosität der Matrixphase, $\dot{\gamma}$ für die Scherrate, r für den Tropfenradius der in der Matrix dispergierten Polymerphase und σ für die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen. Die Kapillarzahl beschreibt den Zustand eines Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt.

Beim Compoundiervorgang werden die Polymerphasen durch Scherkräfte umgeordnet; wie genau das von Statten geht, bzw. wie das Produkt aussieht, ist wesentlich von der Kapillarzahl sowie dem Viskositätsverhältnis der Polymere abhängig. Neben der Verformung und Neuorientierung der dispergierten Phase kann es ferner zur Zerteilung von Phasensegmenten kommen. Zur Abgrenzung kann hierfür eine kritische Kapillarzahl Ca_{crit} als Funktion des Viskositätsverhältnisses definiert werden. Diese gibt an, ab wann es bei einem spezifischen System zur Zerteilung der Tropfen kommt.^[93] In Abbildung 10 wird schematisch aufgezeigt, welche Zustände von in einer Polymermatrix dispergierten Polymertropfen in der Schmelze unter Krafteinwirkung eingenommen werden können. Bei einer vom System – genauer: dem Viskositätsverhältnis (Viskosität der Tropfenphase durch Viskosität der Matrix) – abhängigen kritischen Kapillarzahl Ca_{crit} werden Tropfen nicht mehr nur verformt, sondern zerteilt, was zu einer feineren Verteilung des Materials in der Matrix führt. Hierbei lassen sich Faktoren, die vom System vorgegeben sind und durch Verarbeitungsbedingungen nicht mehr verändert werden können, von solchen unterscheiden, auf die auch während der Prozessierung noch Einfluss genommen werden kann. Zu ersteren gehört etwa die Grenzflächenspannung.

Demgegenüber stehen beispielsweise das durch Temperaturänderungen beeinflussbare Viskositätsverhältnis oder der Energieeintrag – z.B. durch die Drehzahlveränderung beim Compoundiervorgang.

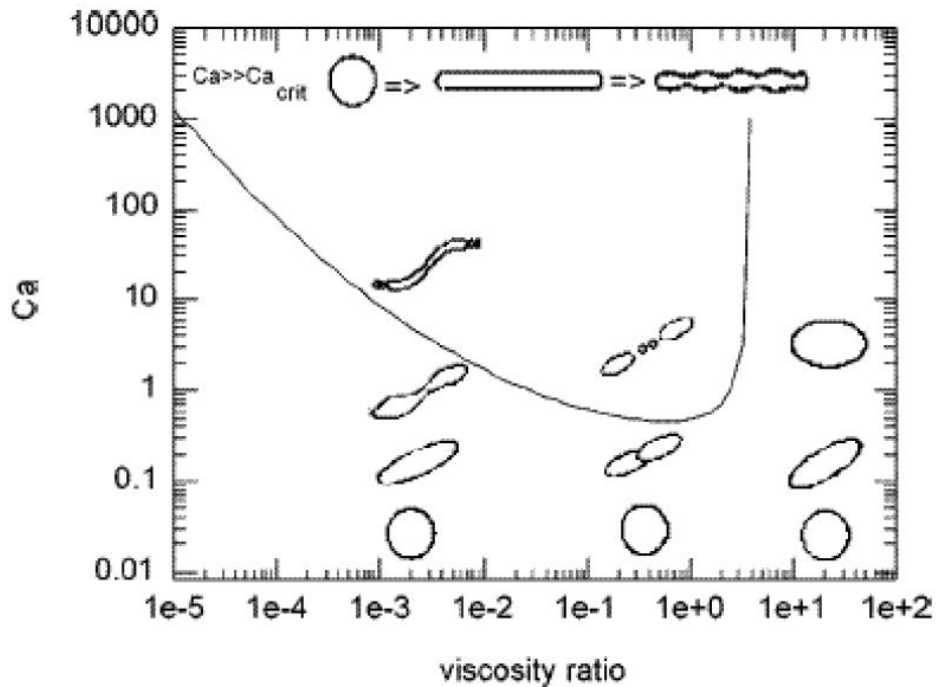


Abbildung 10: Schematische Darstellung verschiedener Zustände von in einer Polymermatrix dispergierten Polymertropfen in der Schmelze unter Krafteinwirkung.^[93, 94] Durch Veränderungen der Kapillarzahl Ca kann es dazu kommen, dass ein – vom Viskositätsverhältnis der beteiligten Polymere abhängiger – kritischer Wert überschritten wird und es zur Tropfenzerteilung kommt. Das Viskositätsverhältnis ist dabei als die Viskosität der dispergierten Phase durch die Viskosität der Matrix definiert. Variationen von Faktoren wie Temperatur und Energieeintrag können daher zu dramatischen Änderungen in der Mikrostruktur des Produkts führen.

Letztendlich sind Änderungen hinsichtlich der Verarbeitungstemperatur oder des Energieeintrags jedoch durch die Stabilität der verwendeten Materialien begrenzt. Polymere zersetzen sich etwa über einer bestimmten Temperatur oder können durch hohe Drehzahlen der Extruderschnecken so stark mechanisch belastet werden, dass es zu einer Kürzung der Ketten kommt. Wenn also eine feine Morphologie eines Blends gefordert ist, muss dies meist durch Kompatibilisierung der Komponenten – d.h. durch Zugabe eines Phasenvermittlers oder Modifizierung der Komponente(n) – erreicht werden. Dies führt dazu, dass die Kapillarzahl Ca bei gleichen Verarbeitungsbedingungen höher und eine Zerteilung der Tropfen somit wahrscheinlicher ist.

4.7. Polypropylen

Polypropylen (PP) bietet sich – vor allem aufgrund des niedrigen Preises – als Matrixpolymer für Compounds mit Naturstoffen wie Flachsfasern oder Lignin an. Der niedrige Kilopreis in Verbindung mit der guten thermischen und mechanischen Belastbarkeit sorgt dafür, dass PP etwa in der Automobilindustrie als Standardmatrix für Naturfasercompounds eingesetzt wird. Von diesem Kurs wird für gewöhnlich nur abgewichen, wenn außergewöhnliche Ansprüche an den Compound gestellt werden. Man spricht hier auch von einer Verschiebung der Prioritäten von „high-performance“- zu „cost-performance“-Produkten.^[95]

Als PP wird sowohl das Homopolymer wie auch das Copolymer aus PP und Ethylen oder α -Olefinen bezeichnet. 2015 berichtete das Umweltbundesamt, dass in den vorherigen Jahren PP und Polyethylen (PE) ca. 44 % (rund 5,2 Mio. t) der in Deutschland verarbeiteten Kunststoffe ausmachten. Der weltweite PP-Verbrauch betrug im gleichen Jahr 55,1 Mio. t; dies macht PP zu einem der industriell und somit auch wissenschaftlich interessantesten Kunststoffe.^[96] Zur kommerziellen Herstellung werden meist metallorganische Katalysatoren nach Ziegler und Natta verwendet.^[97] Besonders der Einfluss der Liganden auf Molmasse und Mikrostruktur spornt noch heute zu deren weiterer Erforschung an.^[98] Genannte Katalysatoren können bei entsprechender Wahl der Liganden, z.B. durch sterische Hinderung, deutlichen Einfluss auf die Stereochemie oder den Comonomereinbau nehmen. So können gezielt isotaktische, syndiotaktische oder ataktische PPs hergestellt werden. Die stereomeren Grenzfälle sind in Abbildung 11 zusammengefasst.^[99, 100]

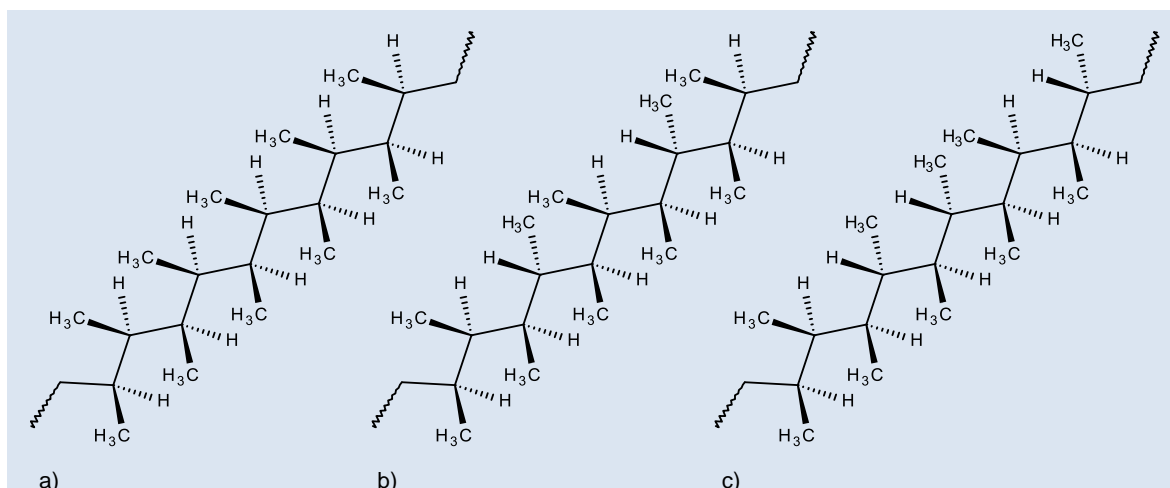


Abbildung 11: Strukturausschnitt von a) isotaktischem, b) syndiotaktischem und c) ataktischem PP. Während die tertiären Kohlenstoffatome beim isotaktischen PP ständig identisch konfiguriert sind, gleicht sich beim syndiotaktischen PP entlang der Kette nur jedes zweite tertiäre Kohlenstoffatom in seiner Ausrichtung; beim ataktischen PP sind die Seitenketten regellos konfiguriert.

Während die tertiären Kohlenstoffatome beim isotaktischen PP identisch konfiguriert sind, alterniert deren Konfiguration beim syndiotaktischen PP. Bei ataktischem PP ist die Konfiguration der tertiären Kohlenstoffatome, bzw. die räumliche Anordnung der Reste, zufällig.

Vor der Etablierung von Übergangsmetallkatalysatoren musste PE, bei Temperaturen von über 200 °C und Drücken von bis zu 2000 bar, radikalisch polymerisiert werden.^[101] Zum einen führen diese Bedingungen zu weit höheren Kosten als die bei milden Bedingungen mit kostengünstigen Katalysatoren ablaufende Polymerisation nach Ziegler und Natta. Zum anderen liefert die Radikalik aufgrund der Möglichkeit von Verzweigungsbildungen sogenanntes Low-Density Polyethylen mit uneinheitlichen Kettenlängen und geringen Dichten. Mit Hilfe der erwähnten Katalysatoren kann hingegen High-Density Polyethylen mit einer sehr hohen Linearität und einer (daraus folgenden) erhöhten Dichte erhalten werden.^[102] Durch Nattas Arbeit wurde letztendlich auch die Polymerisation von höheren Olefinen und die Steuerung der Taktizität möglich.^[97] Damit konnte zudem auch PP hergestellt und in kristalliner Form erhalten werden. Die Polymerisation von Propen war aufgrund der Resonanzstabilisierung des bei der Initiation durch Kettenübertragung entstehenden Allylradikals vorher nicht, bzw. nur sehr langsam, möglich (Autoinhibierung). Die Taktizität hat einen dramatischen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften eines Polymers und führt zu Differenzen in Glas- und Schmelztemperatur sowie dem Kristallinitätsgrad und damit gleichzeitig den mechanischen Eigenschaften wie Wärmeformstabilität und Härte.^[103] Informationen über die Taktizität eines Polymers können analytisch z.B. durch NMR-Spektroskopie gewonnen werden.

5. Aufgabenstellung

Das vorangehende Kapitel hat gezeigt, dass sowohl Flachs als auch Lignin erneuerbare Ressourcen mit herausragenden Eigenschaften sind, deren Potentiale für einen Einsatz zur Eigenschaftsverbesserung von Kunststoffen, trotz der langjährigen Erfahrung, bei weitem noch nicht ausgeschöpft sind. Aus diesem Grund sind in diesem Kapitel die vorhandenen Probleme zusammengefasst, welche den Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit darstellen.

Flachs

Ziel der Arbeit bezüglich der Verwendung von Flachs als Verstärkungsmaterial in Polymeren ist grundlegend die Minimierung der Nachteile gegenüber glas- und carbonfaserverstärkten Materialien. Die fundamentalen Schwächen der Flachsfasern in diesem Zusammenhang lassen sich sehr prägnant zusammenfassen.

Zum einen erfordert die schlechte Faser-Matrix-Anbindung von Flachs in Polyolefinen den Einsatz von Haftvermittlern. Die Produkte können hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils meist nicht mit glas- oder carbonfaserverstärkten Materialien mithalten. Teil der Arbeit ist daher die Suche nach Alternativen zu industriellen Haftvermittlern mit besserer Performance.

Zum anderen führen Flachsfasern aufgrund ihres hydrophilen Charakters und der damit verbundenen hohen Wasseraufnahme oft zum Abfall der mechanischen Eigenschaften von resultierenden Compounds und machen diese zudem anfälliger für Mikroorganismen. Demzufolge soll ein Weg gefunden werden, um die Wasseraufnahme solcher Compounds möglichst zu minimieren.

Lignin

Trotz der immensen Verfügbarkeit von Lignin als Nebenprodukt großtechnischer Prozesse existiert bis heute keine Anwendung, in der selbiges in solchem Maß Verwendung findet. Ziel der Arbeit ist daher Lignin als Füllstoff zu verwenden und dabei einen Compound mit möglichst gutem Eigenschaftsprofil zu erzeugen. Da Lignin aufgrund seiner aromatischen Bausteine bereits als flammschützend gilt und zudem eine Vielzahl an chemischen Ankergruppen vorweist, die genutzt werden können, um weitere flammschützende Gruppen aufzubringen, sollen sich die Untersuchungen in diese Richtung bewegen.

6. Strategieentwicklung

In den vorangehenden Kapiteln wurden Vor- und Nachteile von Flachs und Lignin bereits genannt. Das folgende Kapitel soll nun die Probleme bei der Verwendung der genannten erneuerbaren Ressourcen als Verstärkungs- bzw. Füllmaterial ausführlicher beschreiben sowie beleuchten, ob und wie diese aktuell in der Industrie zu lösen versucht werden. Gleichzeitig sollen dabei im Zuge der Dissertation entwickelte Strategien zur Verbesserung genannt werden, welche den Ausgangspunkt für den praktischen Teil der vorliegenden Arbeit bilden.

Flachs

Flachs- und andere Naturfasern können aufgrund ihrer Hydrophilie in faserverstärkten Kunststoffen oft nicht ohne Modifizierung eingesetzt werden. Aufgrund der einfachen Durchführbarkeit wird infolgedessen meist Maleinsäureanhydrid (MA) gepfropftes Polypropylen (MAPP) während der Compoundierung in Granulatform beigemischt.^[34] Die hydrophilen MA-Gruppen können mit den Hydroxylgruppen der Fasern reagieren und dabei die angehängte Kette aufpfropfen. Diese kann wiederum aufgrund der Ähnlichkeit zur Matrix mit selbiger verschlaufen und die Faser so verankern. Ohne diese Einbindung liegt die Faser im Compound ohne beachtenswerte Wechselwirkungseigenschaften vor und wirkt quasi als Fehlstelle. Bei mechanischer Einwirkung wird dabei fast ausschließlich die Matrix belastet; die Fasern können außerdem leicht aus Formteilen herausgezogen werden. Ein weiteres Problem von naturfaserverstärkten Kunststoffen (NFK) ist die hohe Wasseraufnahme der Fasern. Diese wirkt sich aufgrund der Quellung ebenfalls negativ auf die Mechanik des Compounds aus und kann überdies einen mikrobiellen Befall auslösen.

MAPPs führen zu einem deutlichen Anstieg der Belastbarkeit von flachsfaserverstärktem Polypropylen. Allerdings wird es durch die Zugabe als Granulat in der gesamten Matrix verteilt. Dies bedeutet, dass die Homogenität und damit die Kristallinität der Polypropylenmatrix durch die MA-Gruppen gestört wird, was wiederum einen Abfall der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat. Zudem tragen MA-Gruppen außerhalb der Grenzfläche nicht zur mechanischen Stabilisierung des Compounds bei und sind somit nutzlos. Diese negativen Effekte könnten durch eine gezieltere Modifizierung der Faser umgangen werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen daher alternative Hydrophobierungsmethoden der Flachsfaser entwickelt und mit der industriellen Standardmethode hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften von resultierenden Compounds verglichen werden. Außerdem wird untersucht, wie sich die Modifizierungen auf die Wasseraufnahme der NFKs auswirken.

Die Faseroberfläche ist von den Hydroxylgruppen der Cellulose dominiert. Diese bieten demnach zahlreiche Anknüpfungspunkte für chemische Modifizierungen. Es gibt ferner verschiedene Möglichkeiten, die Fasern mit solchen Modifizierungen in der Matrix zu verankern. Abbildung 12 illustriert die möglichen Einbindungsmethoden von Flachsfasern in Polypropylencompounds. Wenn die Faser nicht vorbehandelt ist, sind die Polypropylenketten der Matrix in der Grenzfläche mit den OH-Gruppen der Faser in Kontakt (Abbildung 12 a). Aufgrund der Polaritätsunterschiede wird die Faser nicht in der Matrix gehalten und kann bei mechanischer Belastung nicht zur Verstärkung des Materials beitragen. Werden die Fasern mit niedermolekularen Substanzen hydrophobiert (Abbildung 12 b), können die Kettensegmente mit den hydrophobierten Fasern wechselwirken und werden so im Compound gefestigt.

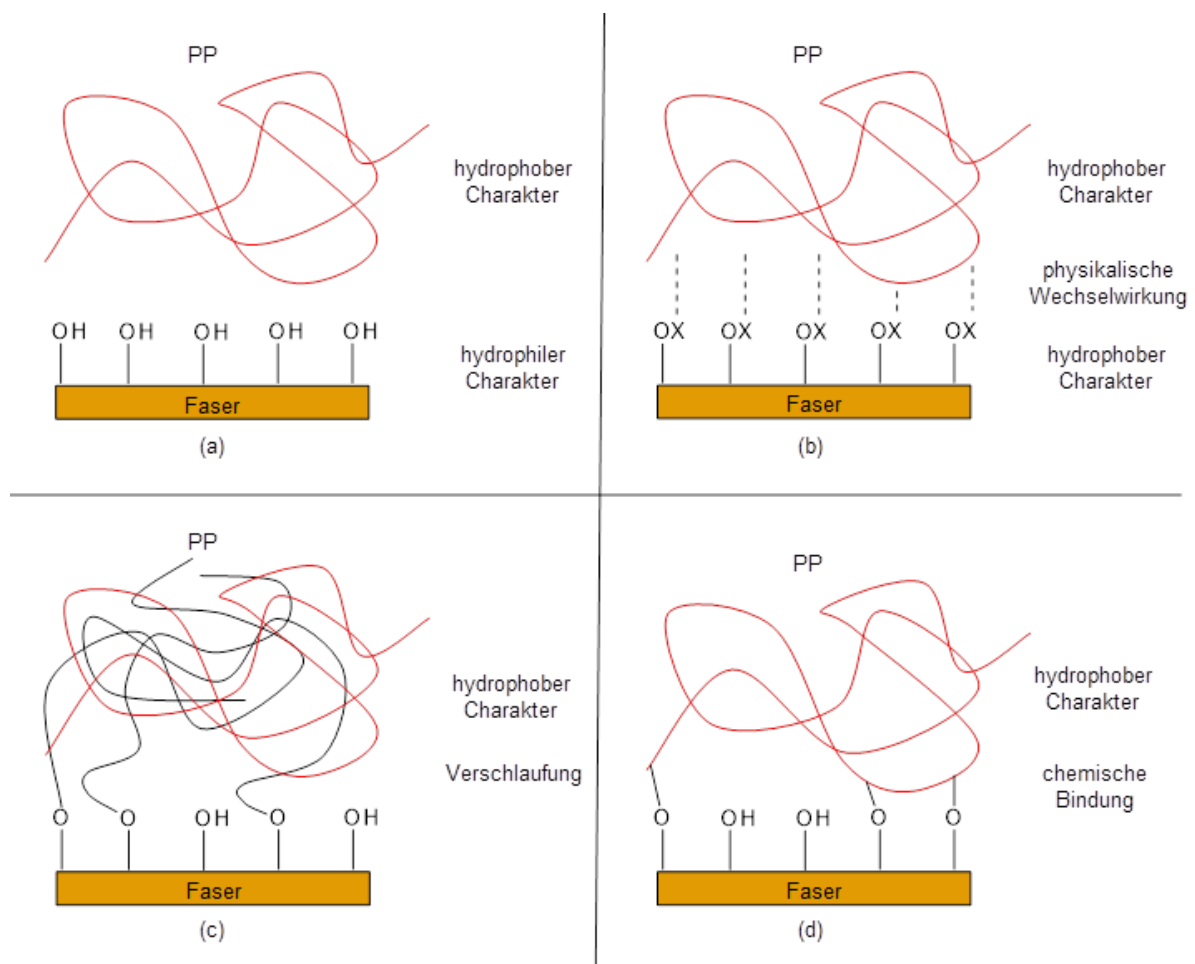


Abbildung 12: Grenzflächenbetrachtung eines flachfaserverstärkten Polypropylens mit und ohne Modifizierung. Im unmodifizierten Zustand (a) verhindert die differierende Polarität der Komponenten, dass die Faser in der Matrix gehalten wird. Wird die Faseroberfläche mit niedermolekularen Substanzen hydrophobiert (b), ist die Faser durch physikalische Wechselwirkungskräfte in der Matrix gefestigt und kann die mechanischen Eigenschaften des Compounds verbessern. Durch Aufpfropfung von Polymeren auf die Faseroberfläche (c) können die an die Faser gebundenen Ketten mit dem Matrixpolymer verschlaufen und die Faser so mechanisch im Compound verankern. Dies funktioniert nur, wenn die Polymere mischbar sind. Eine weitere Möglichkeit, um die Faser in der Matrix zu halten, ist eine kovalente Anbindung an die Matrix (d).

Außerdem ist es möglich, Polymere auf die Faser aufzupfropfen (Abbildung 12 c), welche im Compound mit dem Matrixpolymer verschlaufen können. Hierdurch wird die Faser mechanisch gebunden. Weiterhin besteht die Möglichkeit die Faser kovalent an die Matrix anzuknüpfen (Abbildung 12 d). Somit können auf die Matrix wirkende Kräfte direkt auf die Faser übertragen werden.

Grundgedanke der vorliegenden Arbeit ist daher zuerst zu überprüfen, inwiefern sich die Modifizierung mit niedermolekularen Reagenzien auf die mechanische Stabilität von flachfaserverstärktem Polypropylen auswirkt. Solche Modifizierungen wären auch großtechnisch am leichtesten zu realisieren. Aufgrund der hauptsächlich durch Wechselwirkungskräfte zustande kommenden Einbindung in die Matrix wird von vorneherein spekuliert, dass die resultierenden Compounds hinsichtlich der Stabilität nicht mit den anderen Modifizierungskategorien mithalten können.

Hinsichtlich der eingeschränkten Mischbarkeit verschiedener Polymerarten, ist man beim Pfropfen auf das Matrixpolymer (hier PP) begrenzt. Da die Herstellung von selbigem nur mit empfindlichen Katalysatoren möglich ist, wäre der Herstellungsprozess außerdem auf die „Grafting Onto“-Methode beschränkt. Aufgrund fehlender reaktiver Gruppen ist eine Aufbringung auf die Fasern ferner nur durch eine vorherige Pfropfung (vgl. MAPP) oder mit Hilfe von radikalgenerierenden Substanzen möglich. Eine Endgruppenfunktionalisierung, wie sie bei anderen Polymeren üblich ist, ist bei PP aufgrund der empfindlichen Herstellungsmethoden großtechnisch noch nicht möglich.

Ähnliche Probleme kommen auch bei der kovalenten Anbindung der Faser an die Matrix auf. Das Fehlen von funktionellen Gruppen im Matrixpolymer ermöglicht eine kovalente Anbindung an die Faser nur durch Radikalreaktionen, deren Mechanismen schwer zu kontrollieren sind und oft mit einem Polymerabbau einhergehen, welcher wiederum zum Abfall der mechanischen Eigenschaften führt.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit sollen Modifizierungen aus jeder Kategorie durchgeführt werden. Die Ergebnisse sollen untereinander sowie mit der industriellen Standardmethode und einem Compound mit unmodifizierten Fasern hinsichtlich Mechanik und Wasseraufnahme verglichen werden. Aufgrund der bereits erwähnten einfachen Durchführbarkeit soll die Hauptbemühung hierbei auf der Umsetzung mit niedermolekularen Chemikalien liegen.

Lignin

Die großtechnische Verwendung von Lignin ist, aufgrund des Anfallens als Nebenprodukt bei der Papierherstellung, ein aktuelles und wichtiges Thema. Durch die Nutzung von Lignin als Blendkomponente können zum einen synthetische Rohstoffe durch einen biobasierten Rohstoff ersetzt werden. Zum anderen wird Lignin aufgrund der aromatischen Struktur ohnehin eine flammschützende Wirkung zugeschrieben, die auf der Schichtbildung beim Verbrennen beruht und sinnvoll genutzt werden kann.^[104] Außerdem kann Lignin unter Erhitzung eine Kohleschicht bilden, welche genutzt werden kann, um in den Verbrennungsprozess einzugreifen. Weiterhin ist über die reaktiven Gruppen des Lignins die Möglichkeit gegeben, den flammschützenden Effekt durch Modifizierungen weiter zu steigern. Somit steht gleichfalls die Verwendung von Lignin als Flammschutzersatzstoff zur Diskussion, dessen limitierter Effekt durch die Einbringung wirksamer Gruppen noch verstärkt werden kann.

Da allerdings die Wirkung von funktionalen Zusatzstoffen durch deren Verteilung in der Matrix wesentlich mitbestimmt wird,^[15] muss die Dispersität im Falle einer PP-Matrix durch Grenzflächenvermittlung verbessert werden. Zumal Lignin eine definierte Glasübergangstemperatur besitzt, kann die Eincompoundierung in Polypropylen wie die Vermischung zweier nicht mischbarer Polymere betrachtet werden.

Untersucht man solch ein System im Vermischungsprozess zu einem bestimmten Zeitpunkt, ist die Kapillarzahl Ca für eben diesen klar definiert (vgl. Kapitel 4.6). Nach einer systemabhängigen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, sodass die Kapillarzahl ohne weitere Einflüsse konstant bleibt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich die Tröpfchengröße so verändert, dass die Kapillarzahl, aufgrund des radialen Einflusses der Tröpfchengröße auf deren Nenner (vgl. Gleichung 2), nicht mehr über Ca_{crit} wachsen kann. Um eine noch bessere Verteilung zu erreichen, kann nun lediglich die Temperatur verändert oder der Energieeintrag erhöht werden. Dies ist allerdings nur in begrenztem Maße möglich, da zu hohe Kräfte oder Temperaturen zur Polymerzersetzung führen können. Aus den genannten Gründen bleibt nur die Einflussnahme auf die Grenzflächenspannung, die über Modifizierungen der beteiligten Materialien beeinflusst werden kann.

Je kleiner die Grenzflächenspannung wird, desto größer wird die Kapillarzahl. Dies hat zur Folge, dass die kritische Kapillarzahl schon bei kleineren mechanischen Energieeinträgen sowie niedrigeren Temperaturen überschritten wird, oder aber zu kleineren Tröpfchenradien führt, was einer besseren Verteilung in der Matrix entspricht (vgl. Abbildung 13). Demzufolge sollen verschiedene Modifizierungen von Lignin zur Reduzierung der Grenzflächenspannung durchgeführt sowie Verfahren zur Bewertung der Effizienz eben dieser Modifizierungen identifiziert werden.

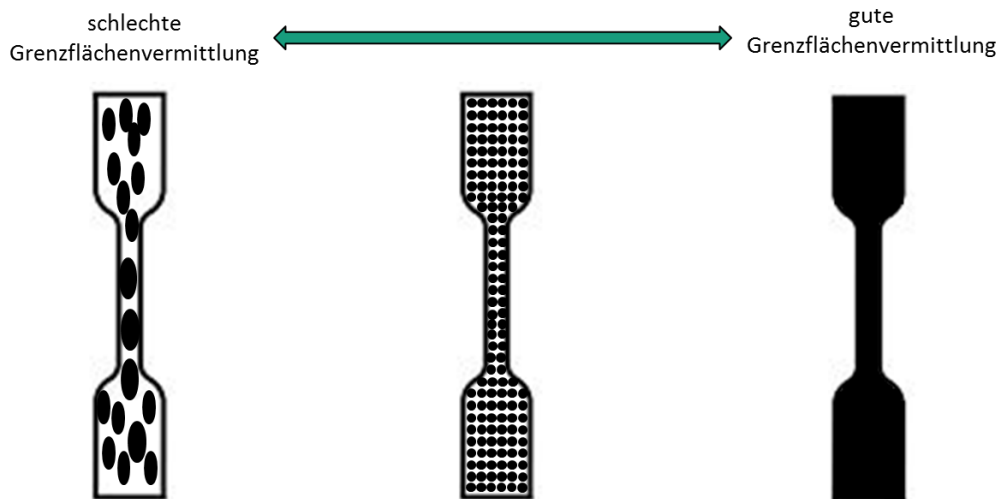


Abbildung 13: Veränderung der Blendmorphologie in Abhängigkeit der Grenzflächenvermittlung am Beispiel eines Prüfstabes. Je besser die Grenzflächenverträglichkeit, desto größer wird die Kapillarzahl, woraus wiederum eine feinere Verteilung der Polymerphase in der Matrix resultiert.

Auch hier soll, aufgrund der Übertragbarkeit auf industrielle Maßstäbe, vorerst die Modifizierung mit niedermolekularen Substanzen untersucht werden. Jene sollen Lignin mit der Matrix kompatibler machen bzw. die Grenzflächenspannung der Materialien erniedrigen. Als reaktive Ankerpunkte bieten sich, wie beim Flachs, Hydroxylgruppen an. Dabei können etwa verschieden lange Alkylreste aufgebracht werden. Außerdem können Substanzen verwendet werden, die hauptsächlich mit aromatischen Hydroxylgruppen reagieren. Wie bereits zuvor, ist es zudem möglich einen Teil der Matrix durch MAPP zu ersetzen und hierdurch eine feinere Morphologie zu erhalten. Erste Idee zur Charakterisierung ist die Vermessung der resultierenden Compounds mittels Fourier-Transformations-Infrarotmikroskopie, um die Morphologie anhand von Konturplots bewerten zu können. Falls die Auflösung der Methode nicht geeignet ist, kann – je nach Bedarf – auf Raman- oder Lichtmikroskopie zurückgegriffen werden. Außerdem stehen mechanische Prüfverfahren wie Zug-Dehnungs-Messungen zur Verfügung. Abschließend sollen vielversprechende Compounds, hinsichtlich der FlammSchutzwirkung des Lignins, mit einem Compound aus unmodifiziertem Lignin und PP verglichen werden.

Außerdem soll die Einwirkung von auf Lignin aufgetragenen flammSchützenden Gruppen untersucht und mit den unmodifizierten Compounds verglichen werden. Je nach Verhalten des Lignins im Compound wird selbiges zusätzlich modifiziert, um die Kompatibilisierung mit PP zu verbessern. Dabei ist zu klären, welche Modifizierungsreihenfolge sinnvoll ist. Um den FlammSchutzeffekt zu steigern, erscheint die Modifizierung mit phosphorhaltigen Gruppen aufgrund der beschriebenen Effizienz sinnvoll (vgl. Kapitel 4.5).

7. Ergebnisteil und Diskussion

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Darlegung, Auswertung und Diskussion von Ergebnissen, die im Zuge der vorliegenden Arbeit produziert wurden. Wichtige Molekülstrukturen und Reaktionsschemata sind in jedem Fall im Experimententeil (Kapitel 10) zu finden.

7.1. Modifizierung von Flachs zur Eigenschaftsverbesserung von Compounds mit Polypropylen

7.1.1. Faserauswahl

Für die durchgeführten Versuche wurden verschiedene Fasertypen in Betracht gezogen. Für den Compoundierprozess kamen ausschließlich Fasern in Frage, die auf eine dosierbare Länge gekürzt werden konnten oder bereits in akzeptablen Längenbereichen vorlagen. Alle verwendeten Fasern wurden vom Algemeen Belgisch Vlasverbond (ABV) zur Verfügung gestellt. Vorversuche zu den Compoundierexperimenten wurden mit zwei verschiedenen Typen von gekürztem Flachsstroh (im Folgenden Typ 1 und Typ 2) sowie Faserstaub (Typ 3) durchgeführt. Die verschiedenen Flachstypen sind in Abbildung 14 gezeigt.



Abbildung 14: Ablichtung des Flaches vom Typ 1, Typ 2 und Typ 3 im Vergleich. Während sich die Fasern von Typ 1 und Typ 2 lediglich in der Faserlängenverteilung unterscheiden, liegt der Flachs vom Typ 3 als Faserstaub vor.

Der Flachs von Typ 1 und Typ 2 bestand aus gekürzten, unbearbeiteten Flachsstängeln und unterschied sich lediglich in der Faserlängenverteilung. Beide Typen waren mit einer Länge von 2 mm angegeben. Während die Fasern des Typ 1-Flaches etwa gleichlang waren, enthielt die Charge vom Typ 2 Fasern von teilweise bis zu 10 mm Länge. Die Fasern vom Typ 3 bestanden aus gesammeltem Staub, der bei der Flachsverarbeitung anfiel. Abbildung 15 illustriert den Vergleich der Fasertypen mittels Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie).

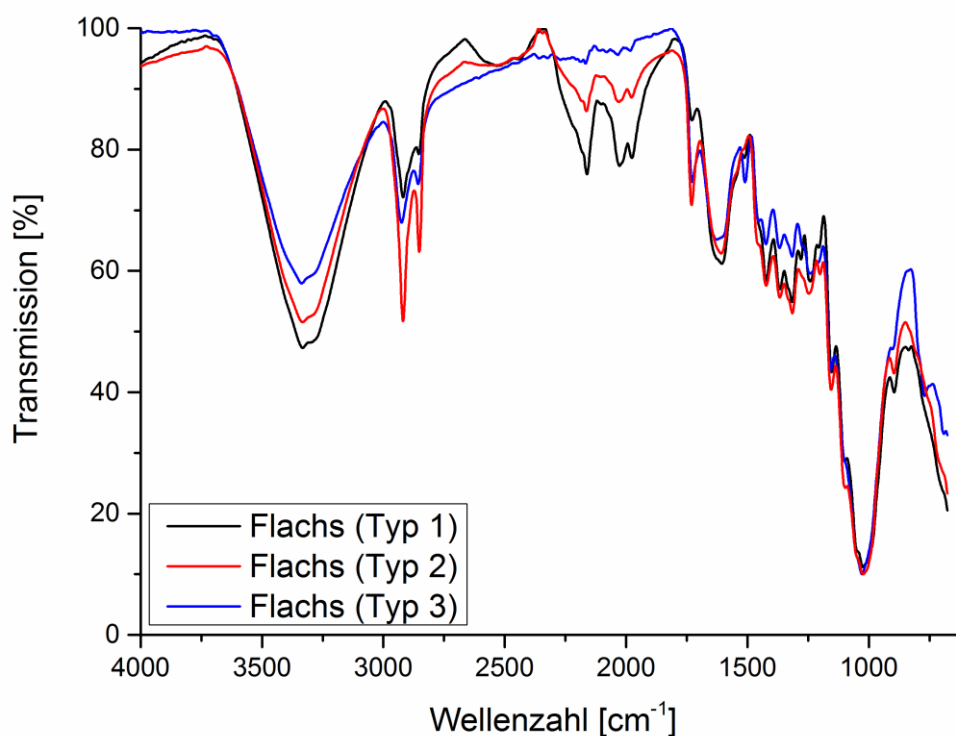


Abbildung 15: IR-Spektren von Flachs vom Typ 1 (schwarz), Typ 2 (rot) und Typ 3 (blau). Die auftretenden Banden waren in allen drei Fällen identisch und unterschieden sich lediglich leicht in der Intensität. Ursächlich hierfür kann z.B. die Basislinienkorrektur sein. Weiterhin ist mittels abgeschwächter Totalreflexions-IR-Spektroskopie keine quantitative Aussage möglich; die Bandenintensität kann daher auch mit der gemessenen Probenstelle variieren. Die Signale zwischen 1800 und 2300 cm^{-1} stammen vom ATR-Kristall, treten aufgrund von Variationen im Background auf und können daher ignoriert werden. Eine Bandenzuordnung ist in Tabelle 4 (Kapitel 10) zu finden.

Die Bandenlage war bei allen drei Fasertypen nahezu identisch. Geringfügige Unterschiede traten lediglich bei der Bandenintensität auf. Diese können z.B. durch die Basislinienkorrektur verursacht worden sein; außerdem können Signalintensitäten ortsabhängig variieren. Da es sich bei abgeschwächter Totalreflexions-IR-Spektroskopie (ATR-IR-Spektroskopie) um eine Oberflächenmethode handelt, konnte mit Hilfe der Spektren keine quantitative Aussage getroffen werden. Eine Signalzuordnung erfolgt in Tabelle 4 (Kapitel 10).

Die Fasern wurden ferner mit Hilfe eines Miniextruders mit Polypropylen (PP) compoundingiert. Alle Compounds wurden mit 20 % Faseranteil hergestellt. Mittels Spritzguss wurden anschließend Prüfknochen hergestellt, die an einer Zugprüfmaschine vermessen werden konnten. Die zugehörigen Zug-Dehnungs-Diagramme sind zum Vergleich in Abbildung 16 aufgetragen.

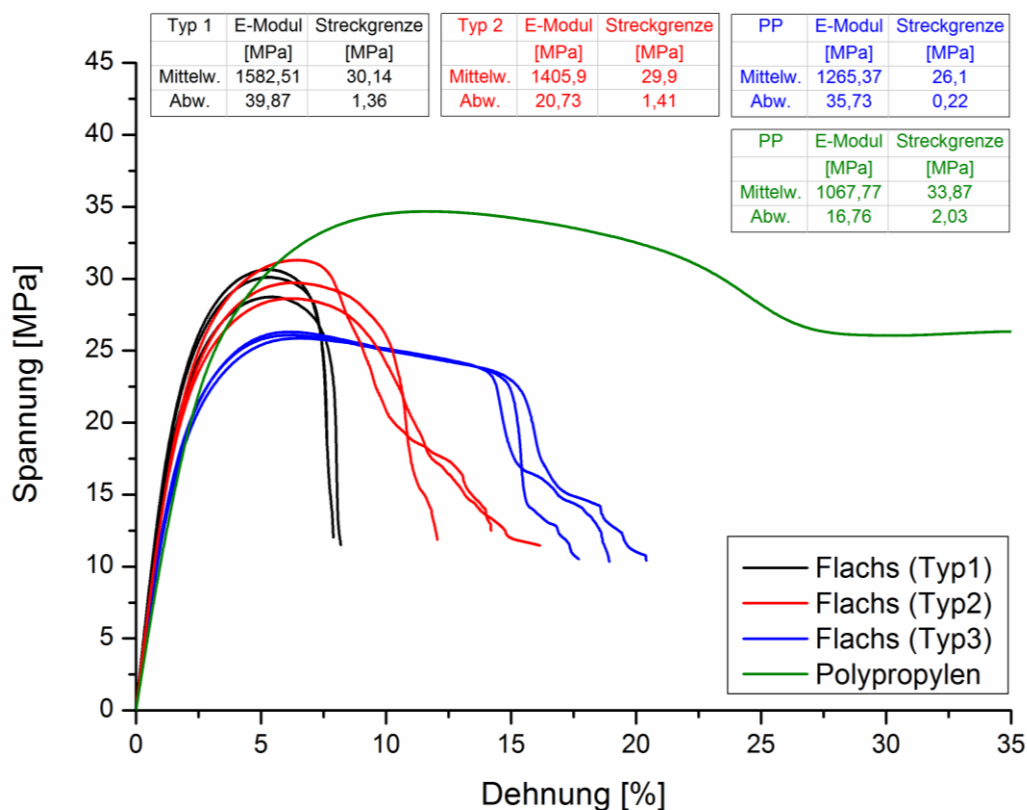


Abbildung 16: Zug-Dehnungs-Diagramme von (flachsfaserverstärkten) Polypropylenen mit zugehörigen mechanischen Kennwerten. Die Compoundierung bzw. Verarbeitung erfolgte mittels Miniextruder (Faseranteil: 20 %). Mit Hilfe einer Babyplast wurden Prüfknochen hergestellt, die an einer Universalprüfmaschine vermessen werden konnten. Als Verstärkungsmaterial wurde Flachs vom Typ 1, Typ 2 und Typ 3 eingesetzt. Die Compounds mit den Fasern vom Typ 1 und 2 wiesen ähnliche Zug-Dehnungs-Diagramme bzw. Kennwerte auf. Der Faserstaub (Typ 3) wirkte aufgrund der geringen Faserlänge eher als Füll- und nicht als Verstärkungsmaterial und führte daher zu niedrigeren Elastizitätsmoduln und geringeren oberen Streckgrenzen. Insgesamt wurden jedoch durch Faserzugabe stets erhöhte Werte hinsichtlich des Elastizitätsmoduls im Vergleich zu reinem PP erhalten.

Die Fasern vom Typ 3 führten zu den geringsten Elastizitätsmoduln (E-Moduln) und oberen Streckgrenzen der gemessenen Compounds. Aufgrund ihres Aspektverhältnisses wirkten sie eher als Füllstoff und nicht als Verstärkungsmaterial. Die Fasern vom Typ 1 wiesen die höchsten E-Moduln (im Mittel 1582 MPa) und oberen Streckgrenzen (im Mittel 30,1 MPa) auf. Die Compounds mit den Fasern vom Typ 2 lagen mit den mechanischen Kennzahlen etwas niedriger, wiesen allerdings dramatische Längenunterschiede auf, was beim Einsatz zu Problemen bei der Dosierung geführt hätte. Daher wurden die Fasern vom Typ 1 für die folgenden Versuche verwendet. Jene wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Lichtmikroskopie untersucht. Zum Vergleich sind die entstandenen Bilder in Abbildung 17 illustriert. Es ist zu sehen, dass die Charge zum Teil aus gekürzten Holzzylindern des Stängels sowie gekürzten Fasern bestand. Aufgrund der Länge von etwa 2 mm konnten die Fasern bei

der Dosierung nicht untereinander oder mit Maschinenelementen verschlaufen und waren daher gut in Compoundier- und Spritzprozessen einsetzbar.

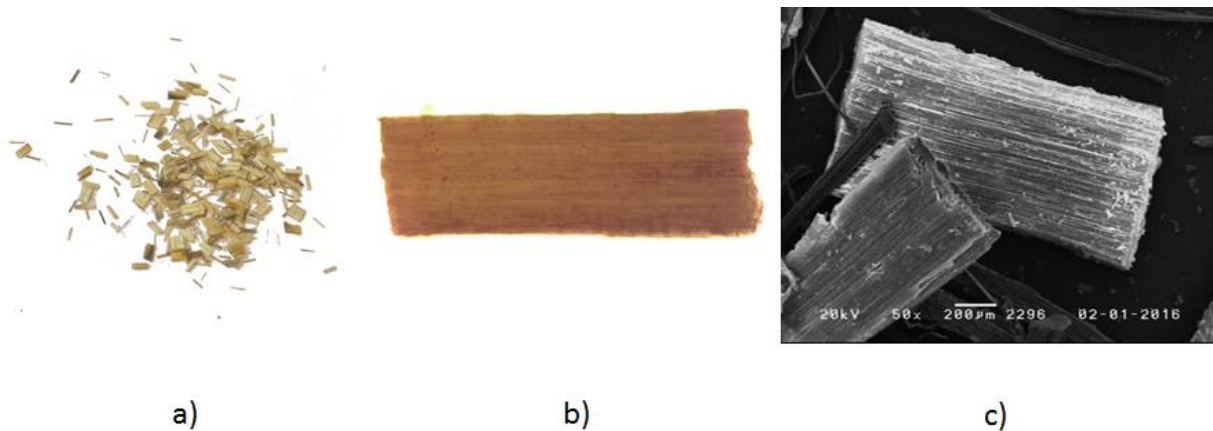


Abbildung 17: Unterschiedliche Aufnahmen der Fasern vom Typ 1. Die Fasern wurden a) mit einem Fotoapparat abgelichtet, b) mit Hilfe eines Lichtmikroskops fotografiert und c) im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Wie zu sehen ist, bestanden die Fasern vom Typ 1 teilweise aus gekürzten Teilen des Holzzylinders sowie aus gekürzten Fasern, die sich um Größen von ca. 2 mm bewegen.

7.1.2. Basisrezeptur für Compounds

Die Fasern wurden im Zuge der Arbeit mit Polypropylen (PP) Compoundiert. Hierzu wurde Moplen HP500N – ein PP der LyondellBasell – eingesetzt, da jenes zu den wenigen kommerziell verfügbaren PPs gehört, welche nahezu keine Additive enthalten. Hierdurch sollte etwaigen synergistischen Effekten von Komponenten mit Additiven vorgebeugt werden. Als Haftvermittler wurde Licocene[®] 7452, ein Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen (MAPP) der Clariant AG, verwendet. Jenes ist für den Einsatz in Wood-Plastic-Compositen konzipiert; das heißt, die Ketten sind so kurz, dass das Material auch bei unter 200 °C gut aufgeschmolzen werden kann, um die temperaturbedingte Faserschädigung zu minimieren. Ferner werden für Haftvermittler im Wood-Plastic-Bereich weit höhere Pfropfungsgrade angestrebt, als etwa bei MAPPs für glasfaserverstärkte Materialien.

Bei Vorversuchen wurde beobachtet, dass bei Konzentrationen von über 3 % Haftvermittler keine merkliche Verbesserung der Compoundeigenschaften mehr verzeichnet wird. Aus Dosierungsgründen wurde für die vorliegenden Versuche eine Konzentration von 5 % Haftvermittler gewählt.

Die Prüfknochen wurden aus 20 % Faser und 80 % PP hergestellt. Ein höherer Fasergehalt war aufgrund der Extrudergeometrie schwer zu dosieren.

7.1.3. Fasermodifikation und Verarbeitung

Die Fasern wurden im Zuge der Arbeit auf verschiedene Weisen chemisch modifiziert. Mit diesen Fasern wurden nach der Compoundierung mit Polypropylen (PP; Moplen HP500N), mittels Spritzguss, Prüfknochen hergestellt (20 % Faser; 80 % PP). Ein höherer Fasergehalt gestaltete sich aufgrund von Dosierungslimitierungen problematisch. Die Knochen wurden ferner mit einer Zugprüfmaschine auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Die aus der Steigung der Zug-Dehnungs-Gerade im Anfangsstadium der Versuche resultierenden E-Moduln sowie die oberen Streckgrenzen wurden hierbei zum Vergleich der Compounds herangezogen; betrachtet wurden dabei immer die Mittelwerte. Ein ausführlicher Vergleich aller Compounds wird am Ende des Kapitelabschnittes, auch unter den Gesichtspunkten der durch die Versuche gewonnenen Erkenntnisse, durchgeführt. Die Knochen wurden zudem auf ihre Gewichtszunahme in feuchter Umgebung bzw. in direktem Kontakt mit Wasser untersucht. Die Lagerung erfolgte in beiden Fällen über 2 Wochen. Die erzielten Werte werden auch hierbei am Ende des Abschnittes gesammelt betrachtet. Geschilderte Ergebnisse beziehen sich immer auf die Fasern vom Typ 1.

Als Diskussionsgrundlage wurden außerdem Referenzen aus reinem PP, aus PP und unmodifizierten Fasern sowie aus PP, unmodifizierten Fasern und einem kommerziellen Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen [MAPP]) der Clariant AG (Licocene® 7452) hergestellt und untersucht. Im letzten Fall wurden 5 % des PPs durch Haftvermittler ersetzt. Für reines PP wurde hierbei ein E-Modul von 774 MPa ermittelt; die obere Streckgrenze (Streckspannung) betrug 34,2 MPa. Durch die Zugabe von Flachs erhöhte sich der E-Modul drastisch auf 1217 MPa. Die Streckspannung sank – aufgrund der schlechten Faser-Matrix-Anbindung – leicht, auf 32,4 MPa, ab. Die Fasern wirkten aufgrund der geringen Adhäsion in diesem Fall ähnlich wie Fehlstellen. Ihre vorteilhaften mechanischen Eigenschaften konnten so nicht für den Compound genutzt werden. Dies konnte wiederum durch die Zugabe von MAPP stark beeinflusst werden. Die obere Streckgrenze lag in diesem Fall, durch die verbesserte Faser-Matrix-Adhäsion, bei 39,3 MPa. Diese Verbesserung ist dadurch zu erklären, dass das MAPP dem Matrixpolymer sehr ähnlich ist und – auf die Faser aufgepfropft – als Haftvermittler fungierte. Eine Übertragung der auf die Matrix wirkenden Kraft auf die Fasern wird somit ermöglicht, was wiederum zur beobachteten Eigenschaftsverbesserung führte. Der E-Modul stieg ebenfalls auf 1300 MPa an. Die Ergebnisse sind zum Vergleich in Abbildung 18 illustriert. Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, standen hinter den durchgeführten Modifizierungen verschiedene Konzepte. Intention der ausgewählten Modifikationsmethoden war stets die prinzipielle Übertragbarkeit der

Durchführung auf großtechnische Anlagen. Vor der Weiterverarbeitung der modifizierten Fasern wurde der Reaktionserfolg mittels IR-Spektroskopie überprüft.

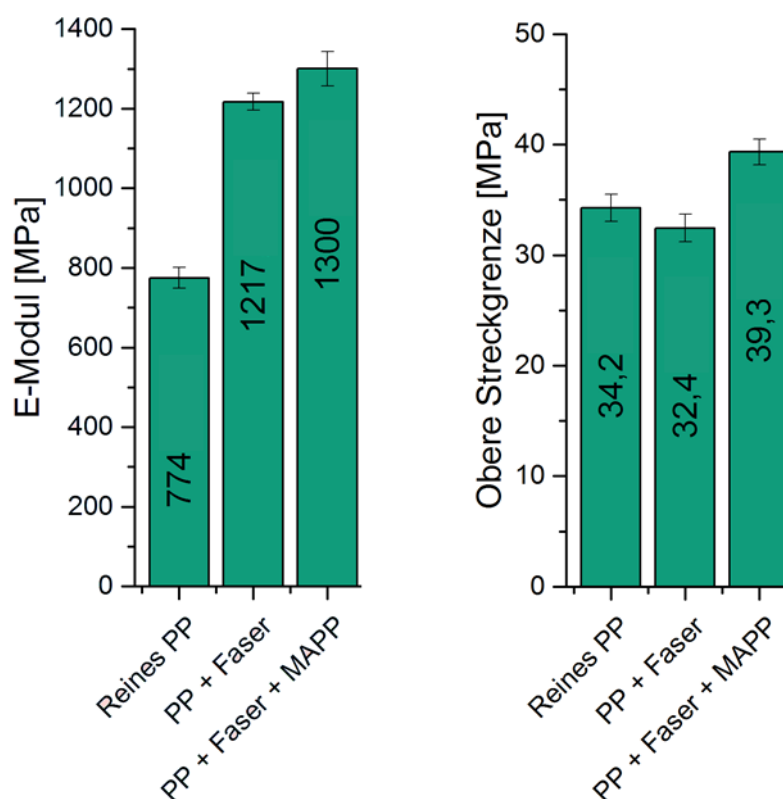


Abbildung 18: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Prüfstäben aus Reinem PP, PP und Fasern sowie PP, Fasern und MAPP.

Aufbringung niedermolekularer Anhydride

Aufgrund der hohen Anzahl an Hydroxylgruppen boten sich vor allem Veresterungsreaktionen zur Modifizierung an. Im Gegensatz zu unmodifizierten Fasern sollte der Flachs nach einer solchen Umsetzung Esterbanden im IR-Spektrum aufweisen, die zur Charakterisierung herangezogen werden können.

Eine solche Hydrophobierung der Fasern mit niedermolekularen Substanzen (Abbildung 12 b) wurde zunächst mit Essigsäureanhydrid bzw. mit Propionsäureanhydrid (PA), als klassische Vertreter für solche Vorhaben, durchgeführt. Im ersten Fall wurden die Fasern, unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator, in Essigsäureanhydrid für 3 Stunden auf 60 °C erhitzt. Die Umsetzung mit Propionsäureanhydrid wurde in Xylol mit 1-Methylimidazol als Katalysator über 24 Stunden bei 55 °C durchgeführt. In beiden Fällen wurden die Fasern anschließend abfiltriert, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Abbildung 19 zeigt beispielhaft ein IR-Spektrum von mit Propionsäureanhydrid modifiziertem Flachs im Vergleich zu einem Spektrum von unmodifizierten Flachsfasern.

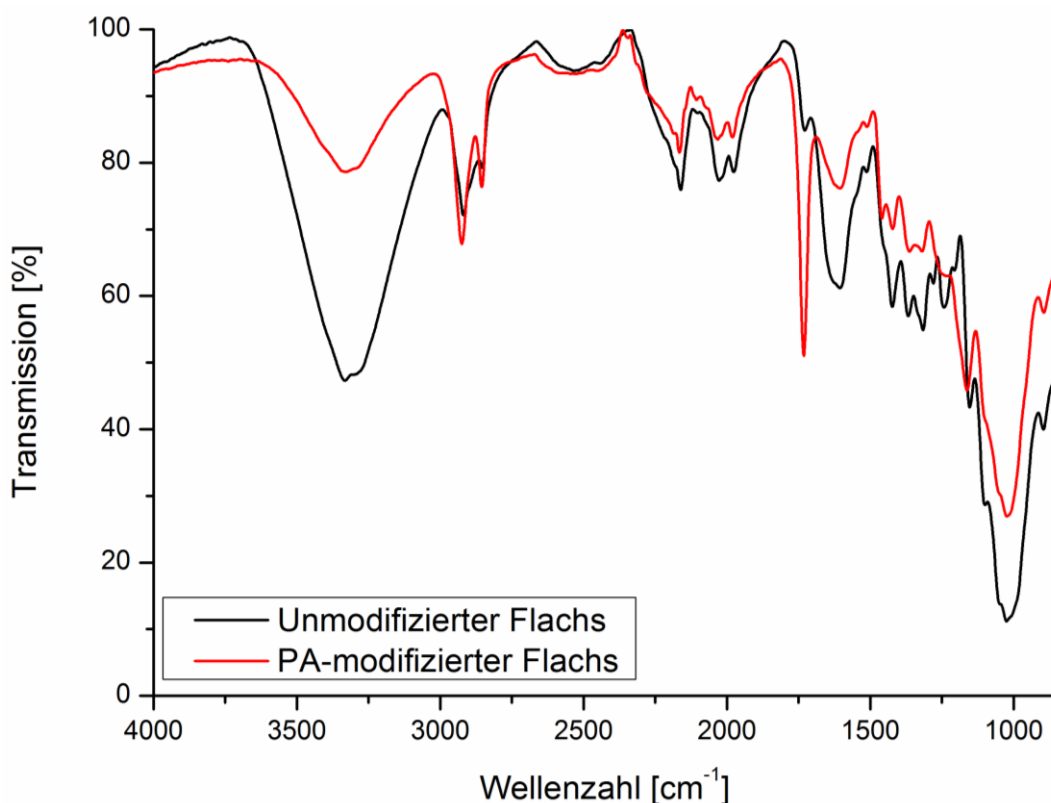


Abbildung 19: IR-Spektren von unmodifiziertem Flachs (schwarz), und Propionsäureanhydrid-modifiziertem Flachs (rot). Die Bildung der gewünschten Produkte konnte durch die intensive Esterbande bei 1724 cm^{-1} bestätigt werden.^[105]

Die deutliche Intensivierung der Bande bei 1724 cm^{-1} zeigte die in der Reaktion zum Wunschprodukt entstandenen Ester an.^[105] Ferner nimmt die Intensität der Bande bei 3329 cm^{-1} ab, was eine Abnahme der Anzahl an Hydroxylgruppen bzw. eine Minderung der Wassereinlagerung aufgrund der Hydrophobierung anzeigt. Die erfolgreiche Umsetzung der Edukte konnte somit angenommen werden.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften wurden durch die Modifizierung mit PA weit bessere Ergebnisse erzielt als durch die Modifizierung mit Essigsäureanhydrid. Die Ergebnisse sind zum Vergleich in Abbildung 20 illustriert. Der E-Modul von mit Essigsäureanhydrid modifizierten Fasern sank mit 1069 MPa sogar unter den Wert für den Compound mit unmodifizierten Fasern. Der Compound mit PA-modifizierten Fasern kam mit 1253 MPa sogar fast an den E-Modul des industriellen Standards heran. Im Falle der Streckspannung lagen die Werte des Compound aus mit Essigsäureanhydrid modifizierten Fasern und PP ebenfalls deutlich unter dem mit unmodifizierten Fasern ($27,8\text{ MPa}$).

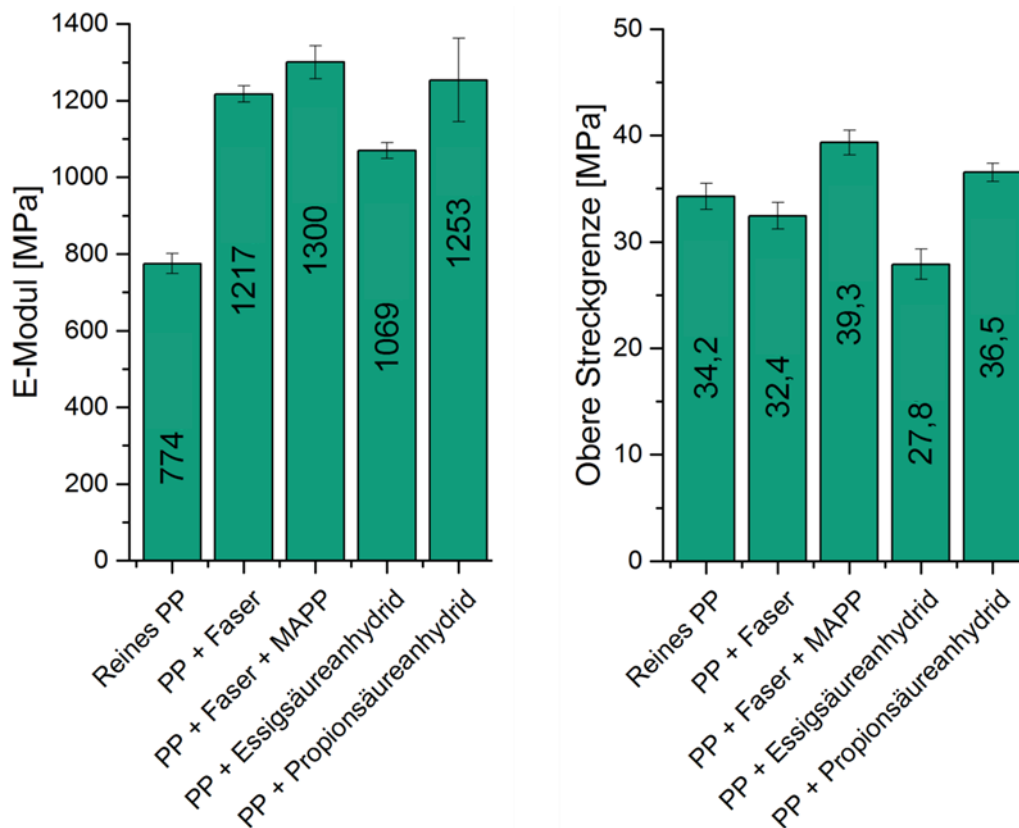


Abbildung 20: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid- sowie PP und Propionsäureanhydrid-modifizierten Fasern.

Der Compound aus mit PA modifizierten Fasern erzielte auch hier mit 36,5 MPa einen weit höheren Wert, auch im Vergleich zu unmodifizierten Fasern. Eine Hydrophobierung mit längeren Alkylketten schienen damit zu besseren Ergebnissen zu führen. Mit dem durch Einsatz des kommerziellen MAPPs erzielten Wert für die Streckspannung konnte der Compound mit PA-modifizierten Fasern jedoch auch hier nicht gleichziehen. Zudem zeichneten sich bei der Vermessung der Prüfstäbe hohe Schwankungen ab. Der Effekt der Hydrophobierung war in diesen Fällen offensichtlich nicht ausreichend, um mit dem industriellen Standard zu konkurrieren. Aus diesen Gründen wurden ferner Veresterungen mit langkettigen hydrophoben Gruppen durchgeführt.

Aufbringung langkettiger Ester

Idee der Aufbringung langkettiger Moleküle auf die Faseroberfläche war eine stärkere Hydrophobierung zu erreichen, als es mit den zuvor erwähnten niedermolekularen Substanzen möglich war. Dazu schienen z.B. Fettsäuremethylester und ihre Derivate geeignet, um darüber hinaus die Anwendung von Biodiesel, welcher aus pflanzlichen sowie tierischen Fetten und Ölen gewonnen werden kann, für das genannte Vorhaben zu testen. Biodiesel ist überdies in großen Mengen zu moderaten Preisen verfügbar.

In Vorversuchen erschienen Palmitinsäure und ihr Methylester zu unreaktiv; Palmitinsäureanhydrid ist sehr teuer, da es nicht großtechnisch produziert wird. Der Einsatz von Palmitinsäurechlorid zur Fasermodifikation führte im IR-Spektrum hingegen zu einer leichten Ausprägung der Esterbande bei 1731 cm^{-1} . Die Modifizierung wurde in Toluol mit Pyridin als Säurefänger und Toluolsulfonsäure als Katalysator über 4 Stunden bei 115 °C durchgeführt. Die Fasern wurden anschließend gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In Zug-Dehnungs-Experimenten mit aus der modifizierten Faser und PP hergestellten Prüfknochen wurde ein E-Modul von 1241 MPa bestimmt (Abbildung 21). Die Steifigkeit des Compounds mit PA-modifizierten Fasern konnte somit überraschenderweise nicht übertroffen werden. Bezüglich der Streckspannung schnitt der Compound mit $30,6\text{ MPa}$ sogar deutlich schlechter als jener mit unmodifizierten Fasern ab. Offenbar waren die durchgeführten Veresterungsreaktionen nicht effektiv genug, um die industrielle Standardmethode zu übertreffen. Auch Faserschädigungen durch hohe Temperaturen oder Chlorwasserstoff-Bildung waren denkbar. Daher wurden Alternativen zu diesen Verfahren getestet.

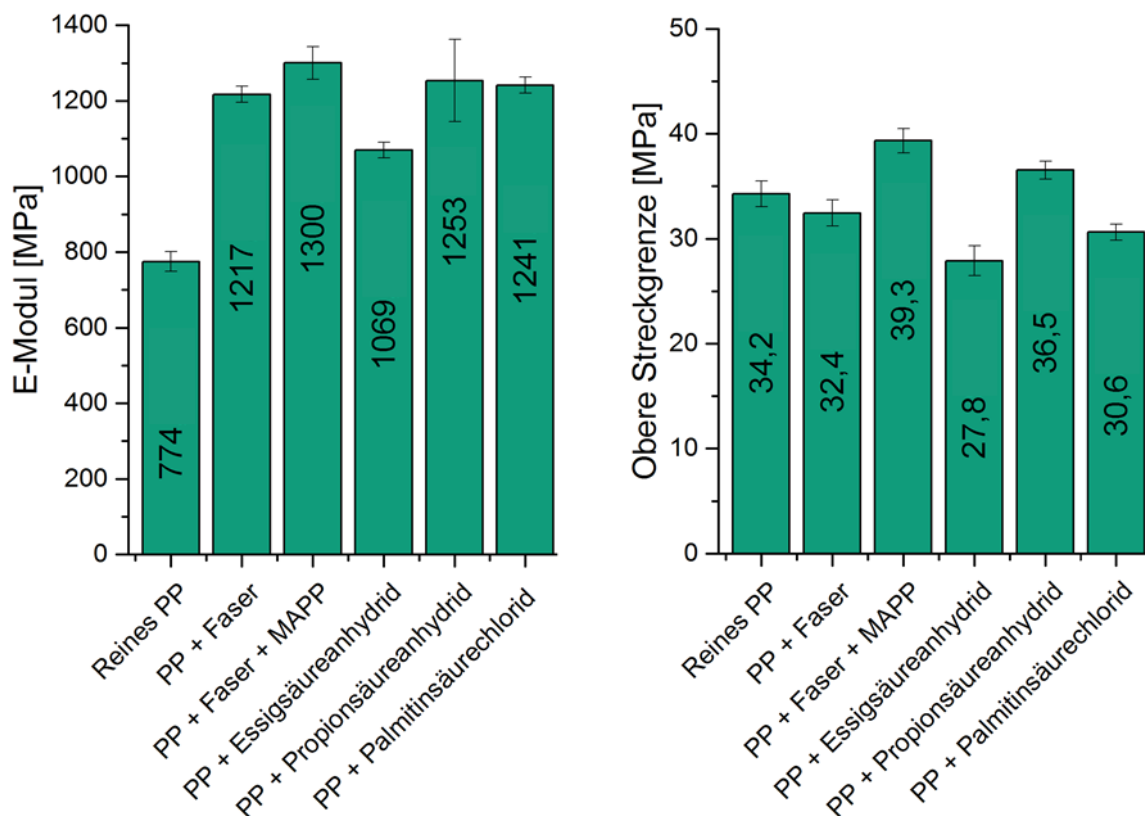


Abbildung 21: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid- sowie PP und Palmitinsäurechlorid-modifizierten Fasern.

Aufbringung von Alkylketendimeren und Silanen

Langkettigere Substanzen können auch mit Alternativen zu Veresterungsreaktionen aufgebracht werden. Dazu gehört etwa der Einsatz von Alkylketendimeren (AKDs), welche aus der Papierindustrie als Leimungsmittel bekannt sind. Bei der Papierherstellung reagieren diese ebenfalls mit Hydroxylgruppen, was die Cellulose hydrophober macht. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 22 skizziert. Eine Säurebildung bleibt hierbei aus.

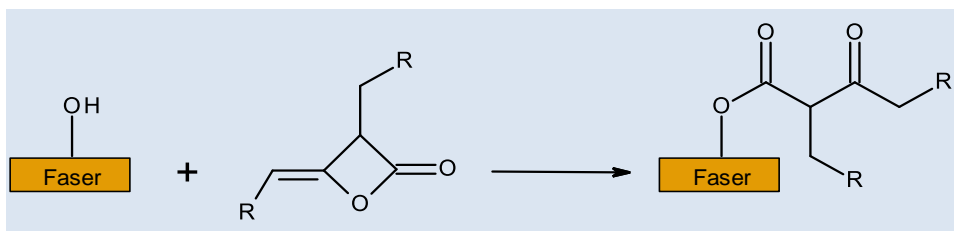


Abbildung 22: Reaktionsschema zur Umsetzung von Flachs mit Alkylketendimeren.

Zur Umsetzung wurde eine verdünnte AKD-Dispersion hergestellt und die Fasern für wenige Minuten in selbiger gerührt. Die AKDs lagerten sich hierbei ladungsbedingt an der Oberfläche der Flachsfasern an. Die Flüssigkeit wurde anschließend mit Hilfe eines Siebes entfernt. Ferner wurde die Aufpfropfung bei 125 °C im Trockenschrank durchgeführt. Der Erfolg der Reaktion konnte im IR-Spektrum anhand der Intensivierung der Valenzschwingungssignale für aliphatische Kohlenwasserstoffe bestätigt werden. Das Spektrum ist im Vergleich zum Spektrum von unmodifizierten Fasern in Abbildung 23 aufgetragen. Im Falle des AKDs (rotes Spektrum) war eine deutliche Intensivierung der Valenzschwingungssignale für aliphatische Kohlenwasserstoffe bei 2917 und 2850 cm⁻¹ im Vergleich zu unmodifizierten Fasern (schwarz) zu sehen, die von den Ketten des entstandenen β -Ketoesters verursacht wurde.^[105] Die Umsetzung zum gewünschten Produkt konnte somit angenommen werden.

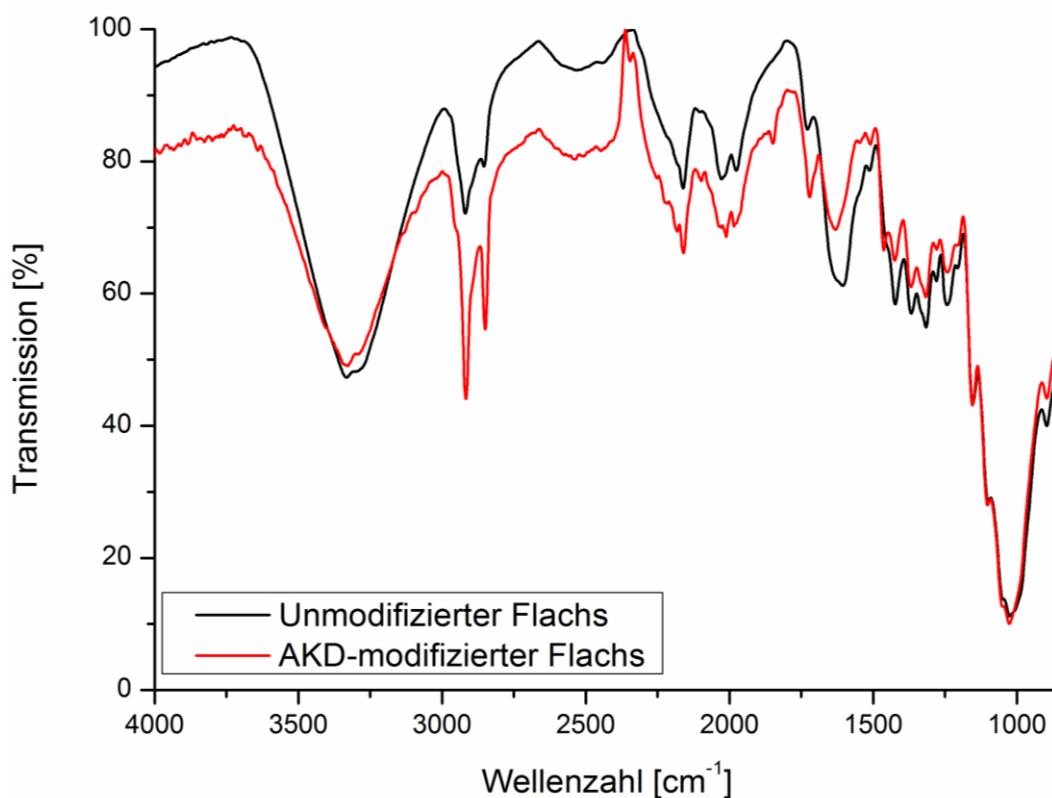


Abbildung 23: IR-Spektren von unmodifiziertem Flachs (schwarz) und AKD-modifiziertem Flachs (rot). Die Bildung des gewünschten Produktes konnte anhand der Intensivierung der aliphatischen Schwingungen bei 2917 und 2850 cm^{-1} bestätigt werden.^[105] Da es sich bei der ATR-IR-Spektroskopie um eine Oberflächenmethode handelt, wurden in diesem Fall vor allem die genannten Kettenschwingungen detektiert. Die Zunahme der Esterbande war in diesem Beispiel vergleichsweise unwesentlich.

Mit einem E-Modul von 1044 MPa sowie einer Streckspannung von 29,7 MPa wies jedoch auch dieser Compound keine guten mechanischen Eigenschaften auf. Hierfür war eventuell eine, durch die hohen Reaktionstemperaturen bedingte, Faserschädigung verantwortlich. Die Ergebnisse der Zugversuche sind im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Compounds in Abbildung 24 aufgeführt.

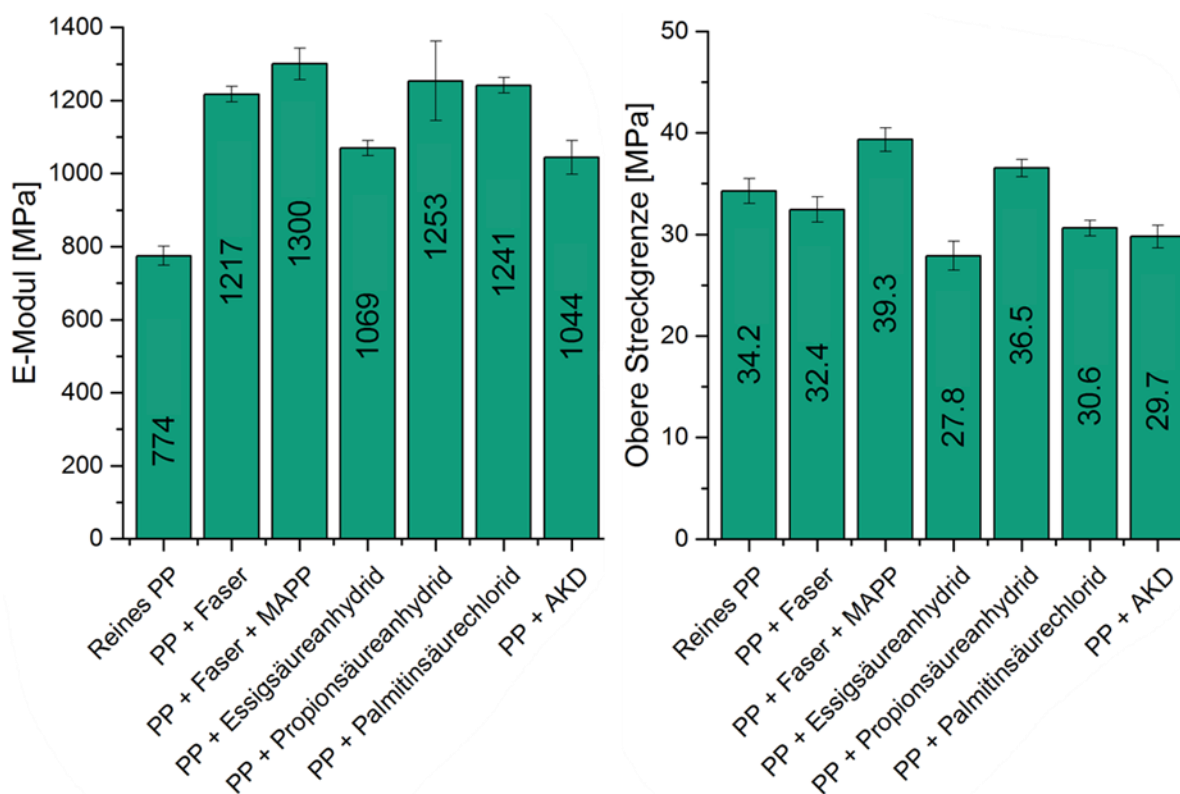


Abbildung 24: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid- sowie PP und AKD-modifizierten Fasern.

Als weitere Alternative zu Veresterungsreaktionen boten sich Silanisierungen an. Diese sind für ihre moderaten Reaktionsbedingungen bekannt, wodurch eine etwaige Faserschädigung durch hohe Temperaturen umgangen werden kann. Mit Hilfe diverser Trimethoxysilane wurde daher versucht, Alkylketten auf die Faseroberfläche zu bringen. Die Silane wurden hierzu in Cyclohexan mit Flachs für 1 Stunde bei 50 °C gerührt, die Fasern abfiltriert und nach dem Waschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Erfolg von durchgeführten Silanisierungen mittels IR konnte jedoch nicht bestätigt werden. Daher wurden Aminosilane als Modellsubstanz verwendet und die vermeintlichen Produkte mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) umgesetzt, welches selektiv mit Aminen reagiert und daher ein übliches Nachweisreagenz für selbige ist. Im UV-Licht sollten die Fasern bei erfolgreicher Umsetzung fluoreszieren. Hierzu wurden die mit Silan behandelten Fasern in Ethanol mit FITC und 1 Tropfen Triethylamin für 3 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach anschließender Filtration wurde mit viel Ethanol nachgewaschen und das getrocknete Produkt mit Hilfe einer UV-Lampe beleuchtet. Einzig mit N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan 1189) behandelte Fasern ließen nach der Behandlung mit FITC ein schwaches fluoreszieren vermuten. Die Ergebnisse der mechanischen Vermessung eines Compounds aus Fasern, welche mit Dynasytan 1189 modifiziert worden waren und PP lagen mit einem E-Modul von

1147 MPa und einer oberen Streckgrenze von 32,1 MPa sehr nahe an den Werten des Compounds mit unmodifizierten Fasern. Daher kann angenommen werden, dass die Modifikation entweder nicht, bzw. nur in sehr geringem Maße, erfolgreich war, oder nicht den gewünschten Effekt hervorrief. Abweichungen zum Compound mit unmodifizierten Fasern könnten etwa durch den Chemikalieneinfluss auf den Flachs während der Reaktion erklärt werden. Zudem riefen alle getesteten Compounds aus mit unterschiedlichen Silanen modifizierten Fasern – unabhängig davon, ob deren Seitenketten mit Aminen funktionalisiert waren oder nicht – ähnliche mechanische Eigenschaften auf. Die Ergebnisse können mit vorangegangenen Daten in Abbildung 25 und Abbildung 26 verglichen werden.

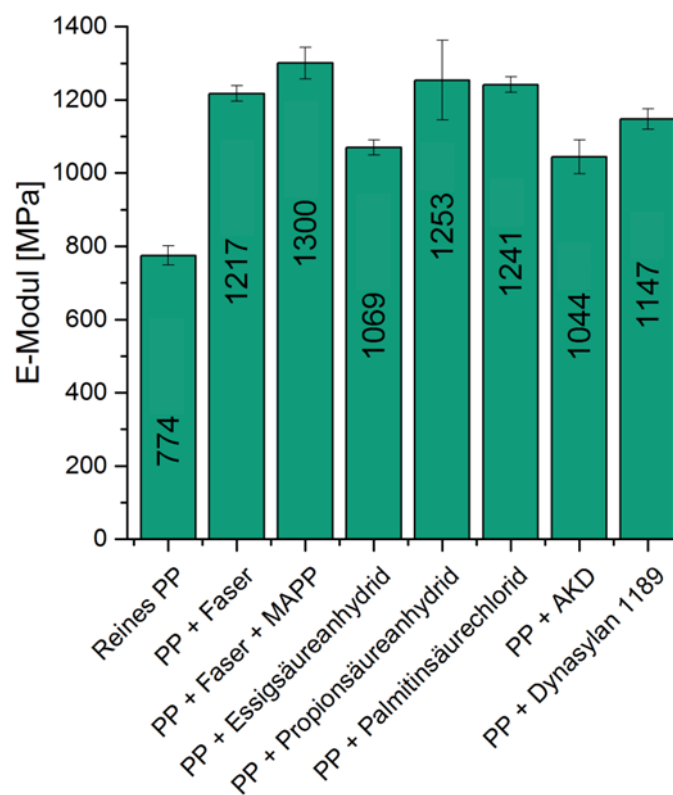


Abbildung 25: Balkendiagramme der E-Moduln von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid-, PP und AKD- sowie PP und Dynasylan 1189-modifizierten Fasern.

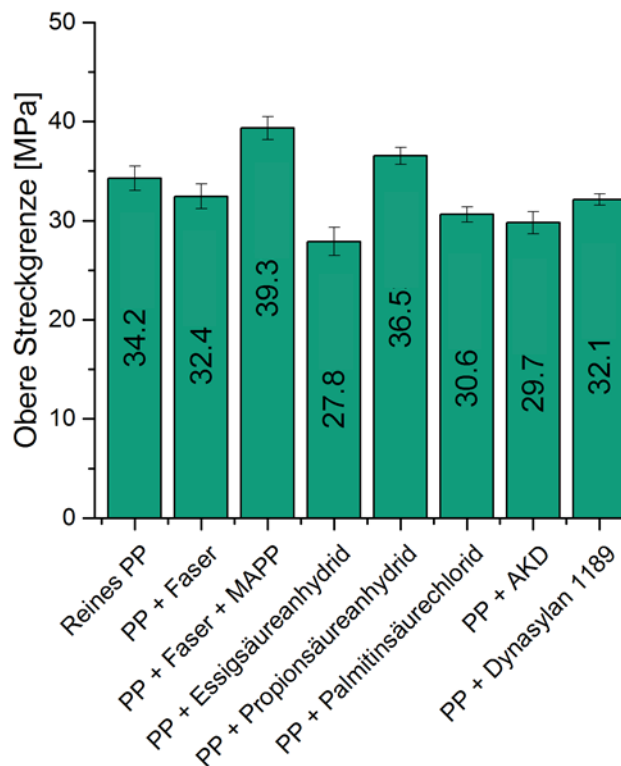


Abbildung 26: Balkendiagramme der oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid-, PP und AKD- sowie PP und Dynasylan 1189-modifizierten Fasern.

Nachdem durch die Modifizierung mit PA überraschend gute mechanische Eigenschaften erhalten werden konnten, gelang dies mit langkettigeren Substanzen nicht. Der Grund hierfür war an dieser Stelle noch unklar. Eine mögliche Erklärung ergab sich aus späteren Experimenten und wird an der passenden Stelle diskutiert.

Infolgedessen bot sich die Aufbringung von hochmolekularen, hydrophoben Ketten (Polymeren) auf die Faser an. Auf diese Weise sollten die Fasern, neben der Hydrophobierung, noch durch Verschlaufung mit der Matrix mechanisch verankert werden können (Abbildung 12 c). Dies ist im Falle von PP nur sehr eingeschränkt möglich. Aufgrund der Polymerisationsempfindlichkeit und des Monomerhandlings konnten „Grafting From“-Ansätze von vornherein ausgeschlossen werden. Außerdem weisen PPs keine funktionalen Gruppen auf, wodurch eine Kopplung an die Faser nicht mit einer matrixidentischen Komponente erfolgen kann. Es konnten daher nur gepfropfte PPs zum Einsatz kommen, welche auch bei der Standardmethode der Haftvermittlung mit PP eingesetzt werden.

Aufbringung von Polymeren

Im konkreten Fall wurde MAPP des Typs eingesetzt, der auch für die Referenzproben verwendet wurde. Im Unterschied zum industriellen Verfahren wurde das MAPP vor der

Compoundierung in situ aufgebracht und befand sich somit im fertigen Compound nur an der Faseroberfläche und nicht – wie in der industriellen Methode – in der gesamten Matrix verteilt (vgl. Abbildung 6). Eine Inhomogenisierung der PP-Matrix sollte damit verhindert werden. Für die Fasermodifikation wurde das MAPP in heißem Xylol aufgelöst und die Fasern anschließend für 5 h bei 140 °C in dieser Lösung gekocht. Das Gemisch wurde anschließend heiß filtriert und gewaschen, um ungebundenes MAPP von den Fasern zu entfernen. Der Flachs wurde ferner bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auch in diesem Fall wurden die Fasern mittels IR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 27).

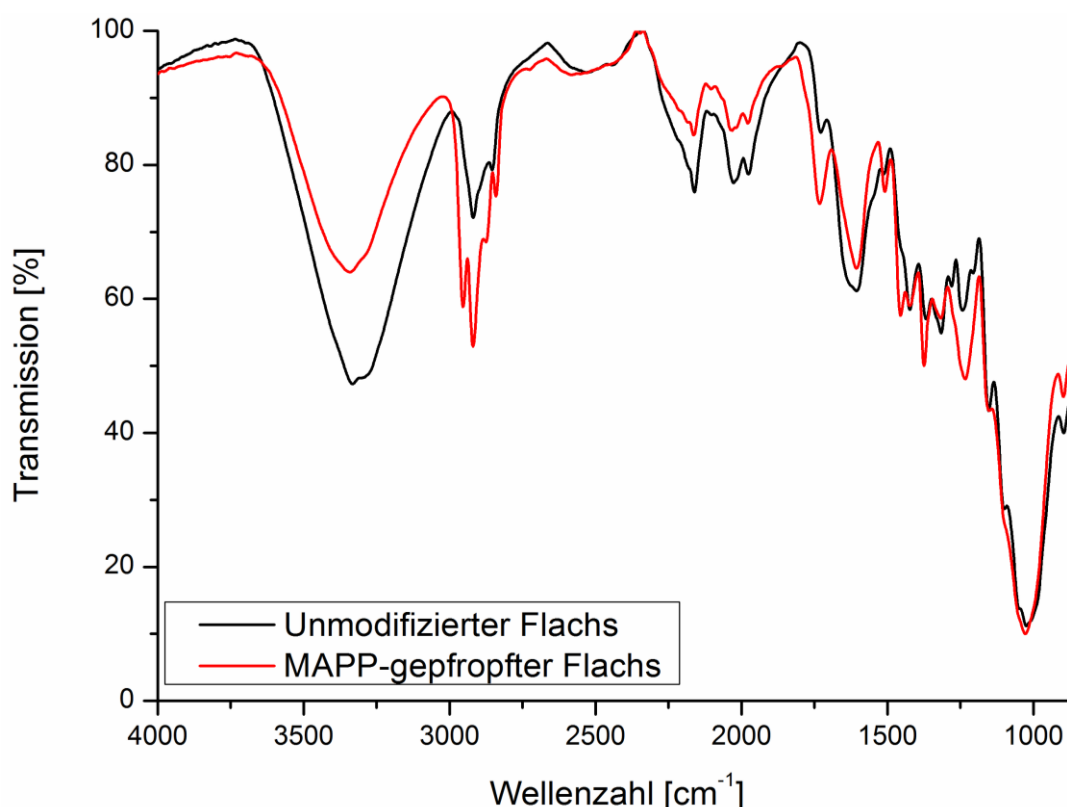


Abbildung 27: IR-Spektren von unmodifiziertem Flachs (schwarz) und MAPP-gepfropftem Flachs (rot). Das Spektrum der MAPP-gepfropften Fasern zeigte neben der Intensivierung der Banden bei 2920 und 2841 cm⁻¹ zwei neue Valenzschwingungssignale für aliphatische Kohlenwasserstoffe bei 2954 und 2875 cm⁻¹.

Im Falle des Spektrums von MAPP-gepfropften Fasern (rot) kam es zur Intensivierung der Banden bei 2920 und 2841 cm⁻¹. Außerdem entstanden aufgrund der hohen Anzahl an vorhandenen CH- und CH₃-Gruppen zusätzlich zwei neue, für PP typische Banden bei 2954 und 2875 cm⁻¹.^[106-108] Ebenfalls ist – ähnlich wie bereits bei zuvor durchgeführten Veresterungsreaktionen – eine leichte Ausprägung der Esterbande bei 1732 cm⁻¹ sowie ein Rückgang der Wasser- bzw. Hydroxylbande bei 3342 cm⁻¹ erkennbar. Damit konnte gezeigt werden, dass die Reaktion zum gewünschten Produkt erfolgreich war. Die Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Experimente sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 aufgeführt.

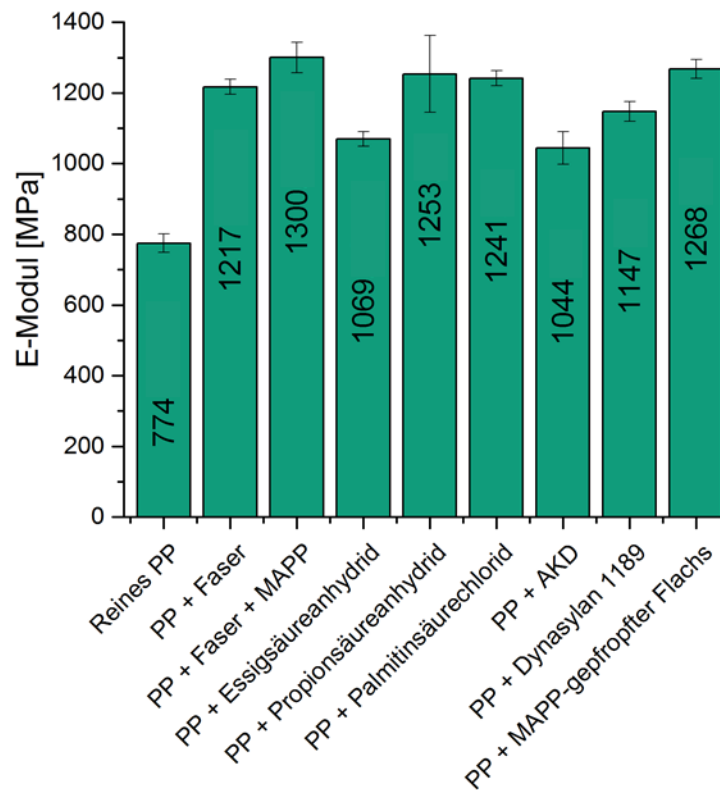


Abbildung 28: Balkendiagramme der E-Moduln von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid-, PP und AKD-, PP und Dynasylan 1189- sowie PP und MAPP-modifizierten Fasern.

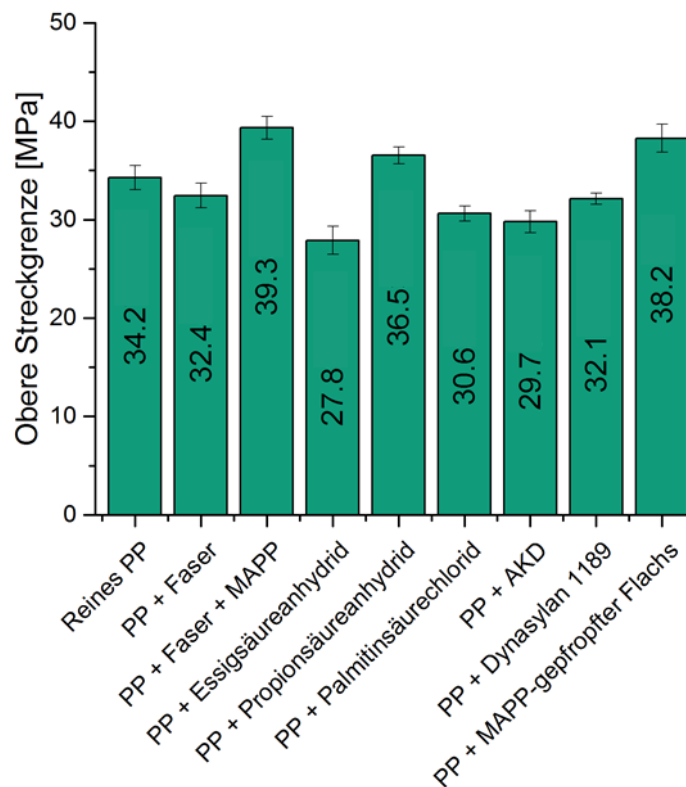


Abbildung 29: Balkendiagramme der oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid-, PP und AKD-, PP und Dynasylan 1189- sowie PP und MAPP-modifizierten Fasern.

Der mit den auf diese Weise modifizierten Fasern hergestellte Compound wies ein E-Modul von 1268 MPa und eine obere Streckgrenze von 38,2 MPa auf. Die Werte lagen damit überraschenderweise knapp unter den mit der industriellen Standardmethode erzielten Ergebnissen. Die Annahme einer verbesserten Mechanik von Compounds durch Minimierung der frei Vorliegenden MA-Gruppen konnte somit durch diesen Versuch nicht bestätigt werden. Zur Überprüfung der Theorie boten sich jedoch weitere Versuchsreihen an.

Aufbringung von MA und Undecylensäurechlorid

Durch die Umsetzung mit niedermolekularen Substanzen können Doppelbindungen auf die Faser Oberfläche aufgebracht werden. Während der Compoundierung sollten diese dann als Folge einer initiierten Radikalbildung an die Matrix angebunden werden (Abbildung 12 d). Dies hätte den Vorteil, dass die Haftvermittler während des Compoundierprozesses dort entstehen, wo sie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Compounds gebraucht werden. Nach der Radikalbildung sollte die Anknüpfung der Faser an die Polymermatrix – wie in Abbildung 30 dargestellt – möglich sein. Die gebildeten Radikale können Wasserstoffatome am Polypropylen abstrahieren. Hierdurch wird das Monoradikal auf die Kette übertragen. Im idealen Fall wird vermutet, dass es durch eine Rekombination des Kettenradikals mit einem Elektron der Doppelbindung auf der Faser Oberfläche zu einer kovalenten Anbindung einer Polymerkette der Matrix an den Flachs kommen kann.

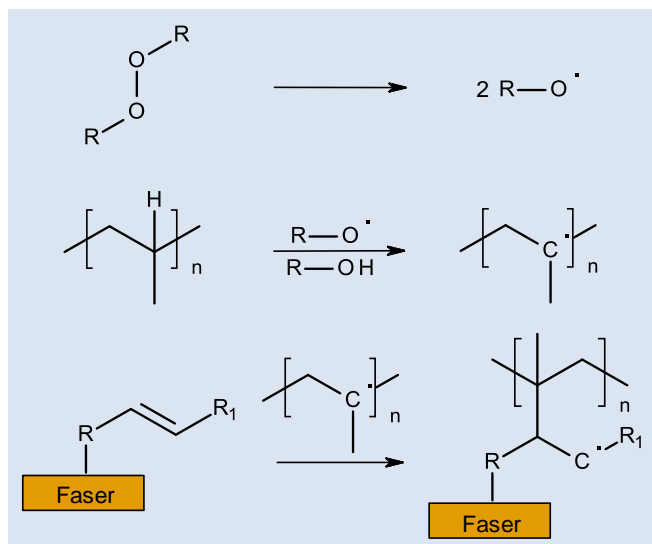


Abbildung 30: Mechanismus zur kovalenten Anbindung einer Kette des Matrix-PPs an eine mit Doppelbindungen modifizierte Faser. Durch die Bildung von Radikalen kann ein Wasserstoffatom an den PP-Ketten abstrahiert werden. Das gebildete Radikal rekombiniert im idealen Fall mit der Doppelbindung auf der Faser, wodurch eine kovalente Verbindung zwischen Matrixpolymer und Flachs hergestellt wird.

In der dargelegten Arbeit wurde die Faser hierzu mit Maleinsäureanhydrid (MA) derivatisiert. Die Modifikation der Fasern mit MA wurde in Xylol bei 150 °C über 6 Stunden durchgeführt. Der Flachs wurde anschließend abfiltriert, über 20 Stunden mit einem Ethanol-Aceton-Gemisch extrahiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Abbildung 31 zeigt das IR-Spektrum von mit MA modifizierten Fasern.

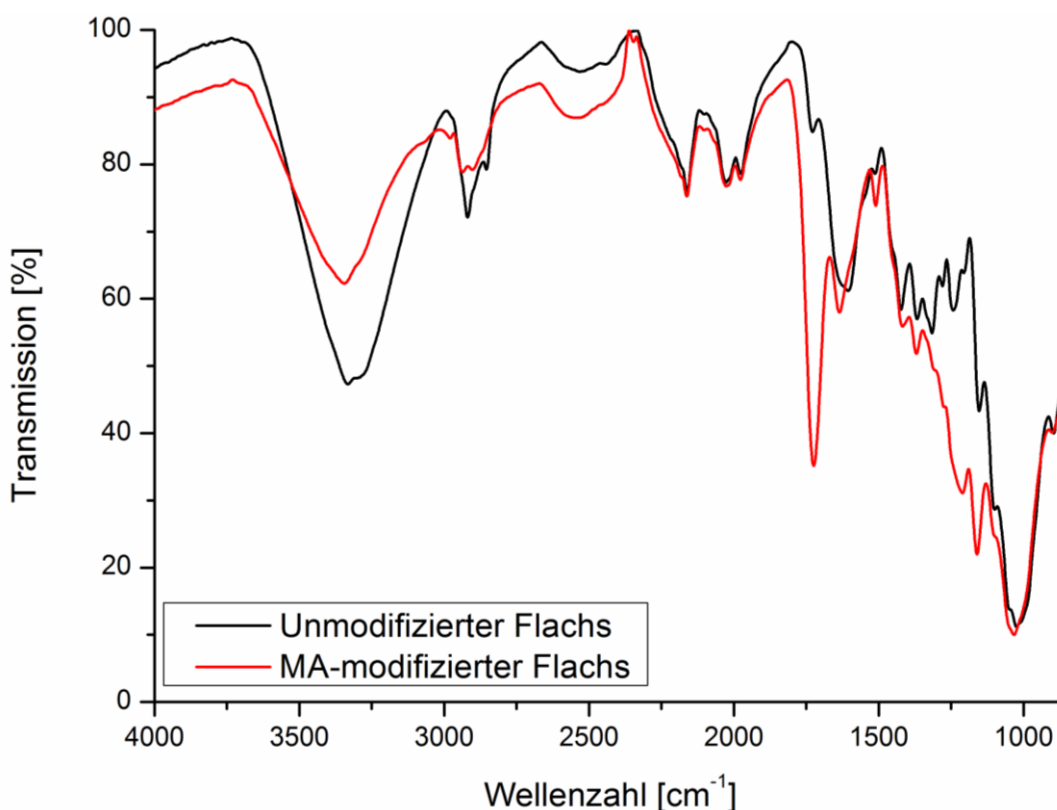


Abbildung 31: IR-Spektren von unmodifiziertem Flachs (schwarz) und MA-modifiziertem Flachs (rot). Die Bildung des gewünschten Produktes konnte durch die intensive Esterbande bei 1732 cm⁻¹ bestätigt werden.

Die deutliche Intensivierung der Bande bei 1732 cm⁻¹ zeigte die in der Reaktion zum Wunschprodukt entstandenen Ester an. Die erfolgreiche Umsetzung der Edukte konnte somit angenommen werden.

Für die Radikalbildung wurde ein Peroxid (Peroxan BIB-1) der Pergan GmbH verwendet (Abbildung 32). Dieses weist einen niedrigen Schmelzpunkt, sowie kurze Halbwertszeiten bei Temperaturen über 80 °C auf. Außerdem soll die sterische Hinderung der Radikale dazu führen, dass die Wasserstoffabstraktion an tertiären Kohlenstoffatomen seltener abläuft und somit ein Abbau des PP's nur noch vermindert stattfinden kann. In der vorliegenden Arbeit wurden während der Compoundierung Peroxidmengen von 0,2 % on top zugegeben. Bei diesen Konzentrationen wurde auf Erfahrungswerte aus früheren Projekten zurückgegriffen.

Die Konzentration an Peroxid konnte ferner aufgrund der Dosierbarkeit nicht weiter herabgesetzt werden.

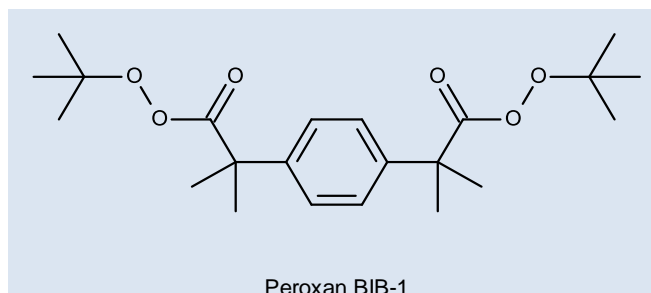


Abbildung 32: Chemischer Aufbau des Peroxides Peroxan BIB-1 der Pergan GmbH.

Der aus den MA-modifizierten Fasern hergestellte Compound wies einen E-Modul von 1245 MPa auf. Dieser sank durch die Zugabe von Peroxid in der Schmelze auf 1169 MPa. Die Streckspannung des Compounds aus mit MA modifizierten Fasern betrug 36 MPa. Auch hier sank der Wert durch die Zugabe von Peroxid bei der Verarbeitung auf 33 MPa ab. Daher wurde eine weitere Methode der Radikalerzeugung getestet.

Alternativ zur Radikalerzeugung während der Verarbeitung ist eine Radikalinduzierung mittels (Gemischen aus) Photoinitiatoren (Irgacure 819 und Irgacure 184 der Ciba AG bzw. BASF SE) im fertigen Compound denkbar. Dabei sollte Irgacure 184 als Oberflächenhärter wirken, während Irgacure 819 zur Durchhärtung – auch in mehr als 50 μm Schichttiefe – dienen sollte. Diese Effekte lassen sich auf die Absorptionseigenschaften der Verbindungen zurückführen. Der strukturelle Aufbau der verwendeten Photoinitiatoren sowie das photokatalytische Zerfallsverhalten sind in Abbildung 33 und Abbildung 34 illustriert.

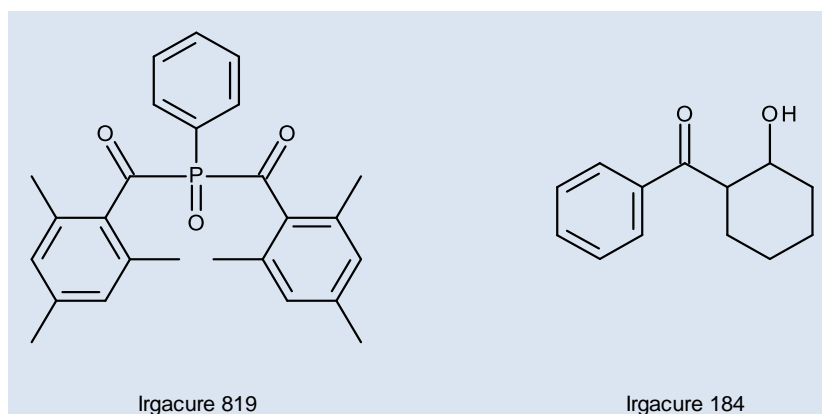


Abbildung 33: Chemischer Aufbau der UV-Vernetzer Irgacure 819 und Irgacure 184 der Ciba AG bzw. BASF SE.

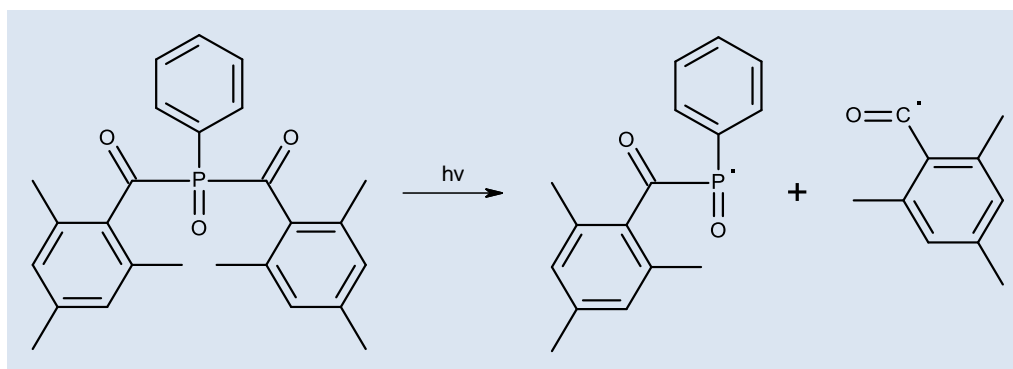


Abbildung 34: Photokatalytisches Zerfallsverhalten am Beispiel von Irgacure 819.

Bei der Compoundherstellung wurden 2 % eines 1:1 Gemisches aus Irgacure 184 und Irgacure 819 on top zudosiert. Das Mischungsverhältnis wurde zuvor per Screening optimiert.

Der Einsatz von UV-Initiatoren bedingte eine weitere Senkung des E-Moduls im Vergleich zu den Peroxid-Compounds auf 1071 MPa. Auch die obere Streckgrenze lag mit 31,1 MPa noch niedriger als bei der zuvor beschriebenen Methode zur Radikalerzeugung. Die Werte sind zum Vergleich in Abbildung 35 aufgeführt.

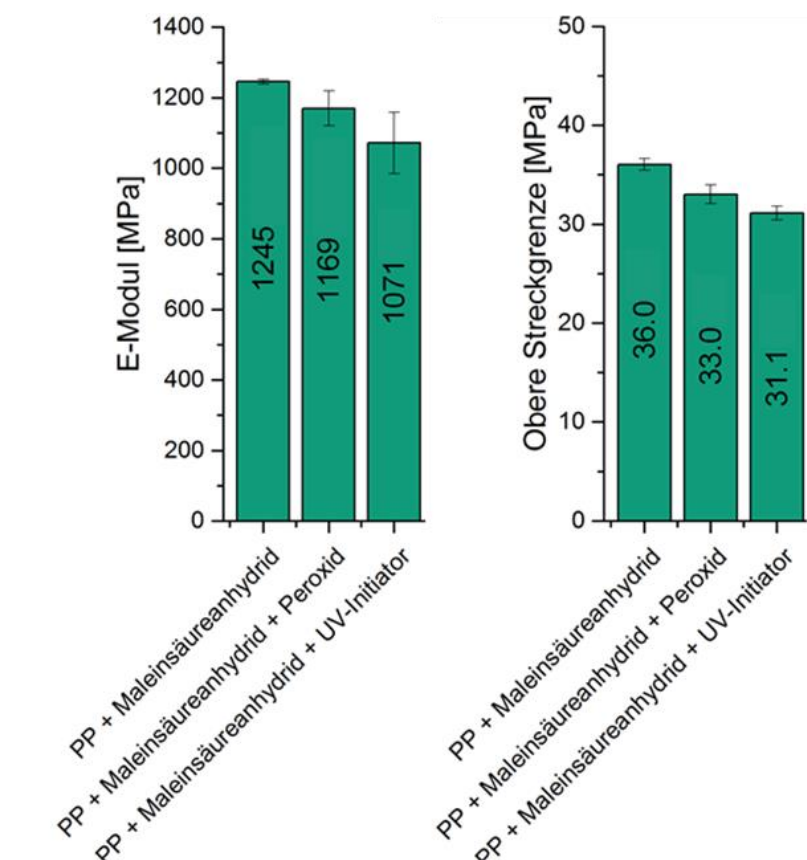


Abbildung 35: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Prüfstäben aus PP und MA-modifiziertem Flachs sowie PP und MA-modifiziertem Flachs unter Zugabe von Peroxid bzw. UV-Initiator.

Die Ergebnisse zeigten, dass die mechanischen Eigenschaften der Compounds durch die Zugabe von radikalinduzierenden Gruppen schlechter wurden. In kommerziellen Produkten ist aus ähnlichen Gründen stets eine Vielzahl an Additiven enthalten. Eine besonders wichtige Rolle spielen hierbei Radikalfänger, die den Abbau von PP durch äußere Einflüsse, wie etwa Licht, Sauerstoff oder Wärme, verhindern sollen. Abbildung 36 zeigt den schematischen Abbau von PP unter Sauerstoffeinfluss und Sauerstoffausschluss.

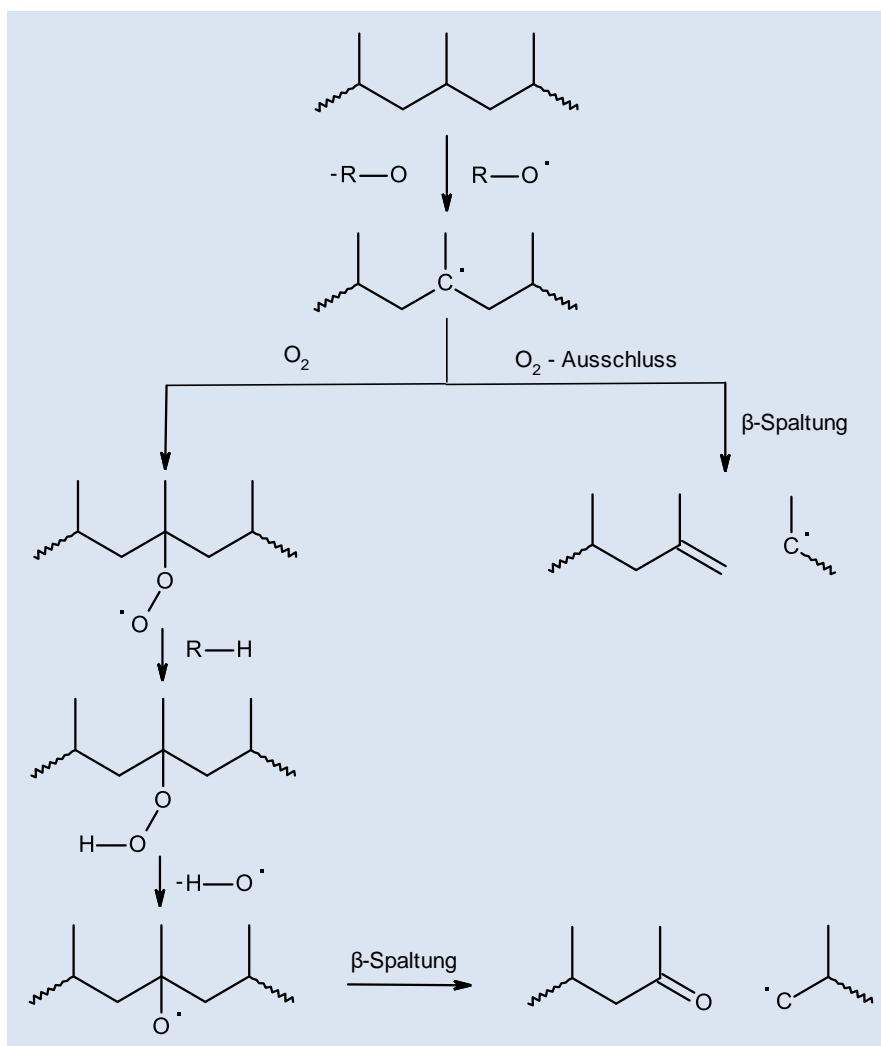


Abbildung 36: Abbaumechanismus von PP unter Sauerstoffeinfluss und -ausschluss nach Al-Malaika. Beide Reaktionswege resultieren in einer β -Spaltung mit leicht unterschiedlichen Produkten. Die Bildung von Alkylperoxyradikalen und die daraus folgende Radikalübertragung laufen am tertiären Kohlenstoff sehr viel schneller ab, als am sekundären, während die zum Abbruch führende Inaktivierung deutlich langsamer ist. Beim Abbau unter Sauerstoffeinfluss werden außerdem neue Radikale im Prozess freigesetzt, die den Abbau vorantreibt.^[109]

Der PP-Abbau ist ebenfalls von Bedeutung, wenn es zum Kontakt mit Radikalen kommt (vgl. Kapitel 4.2.3). Bei der PP-Verarbeitung kann es aber auch ohne Peroxide zum temperaturinduzierten Abbau kommen. Am tertiären Kohlenstoffatom läuft die Bildung von

Alkylperoxyradikalen und die folgende Radikalübertragung deutlich schneller ab als am sekundären, die zum Abbruch führende Inaktivierung hingegen weitaus langsamer. Beim Abbau unter Sauerstoffeinfluss wird ferner im Mechanismus ein Peroxid gebildet, das den Kettenabbau fördert. Die Folge der Abbaumechanismen sind niedrigere Molekulargewichte und damit einhergehende Änderungen des Schmelzindex bzw. schlechtere mechanische Eigenschaften, was bei der Bauteilfertigung zu beachtlichen Problemen führen kann.^[109]

Aufgrund der während des Compoundierprozesses beobachteten geringen Schmelzviskosität der Compounds mit Peroxiden, wurde vermutet, dass die Verwendung der radikalinduzierenden Verbindungen eher zum Abbau der Polymere führte, als die Mechanik durch kovalente Anbindung des Flachses an das Matrix-PP zu verbessern. Diese Vermutung konnte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) belegt werden (Abbildung 37).

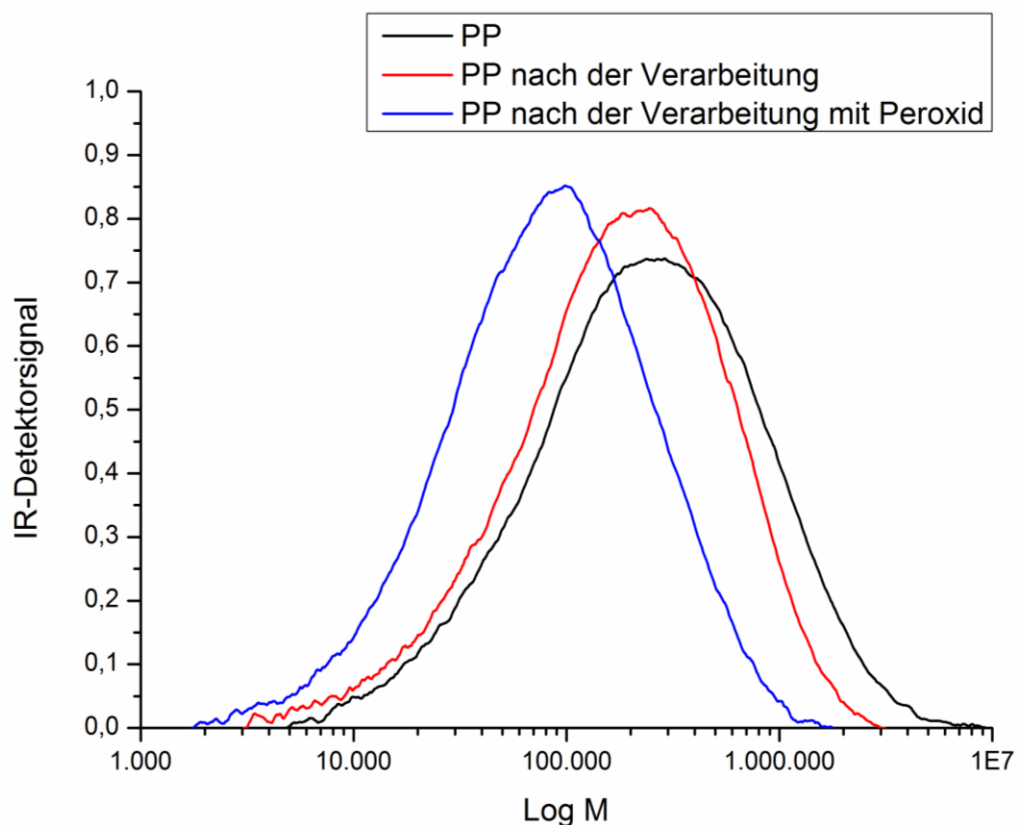


Abbildung 37: Vergleich der Molmassenänderung von Polypropylen durch die Verarbeitung im Mikroextruder mit und ohne Peroxid mittels Hochtemperatur-GPC-Messungen. Die bereits verarbeiteten Polymere wurden durch Extraktion aus dem Compound zurückgewonnen. Es ist zu sehen, dass das mittlere Molekulargewicht durch die Verarbeitung im Vergleich zum Granulat leicht abgenommen hatte. Bei der Verarbeitung unter Anwesenheit von Peroxid war eine weitaus deutlichere Abnahme der Molmassen zu verzeichnen.

Zum Vergleich der Molmassenänderung von Polypropylen durch die verarbeitungsbedingte Belastung sowie durch Zugabe von Peroxid während der Verarbeitung wurde das Polymer durch Extraktion aus den fertigen Compounds zurückgewonnen. Mittels Hochtemperatur-GPC

wurden dann die Molmassen der Polymere ermittelt. Augenscheinlich litt die Kettenlänge leicht unter den gewählten Verarbeitungsbedingungen, was in einer leichten Erniedrigung des Molekulargewichtes resultierte. Durch die Zugabe von Peroxiden kam es zu einer weitaus deutlicheren Molekulargewichtserniedrigung, wodurch sich der zuvor diskutierte Abfall der mechanischen Kennwerte erklären lässt.

Das Problem scheint also darauf zurückzuführen zu sein, dass sich die für die Reaktion vorgesehenen Gruppen nicht finden. Die Radikale induzieren stattdessen einen Polymerabbau.

Durch den Einsatz von Undecylensäurechlorid zur Fasermodifizierung sollte der endständigen Doppelbindung, mit Hilfe einer Alkylkette und dem damit einhergehenden Abstand vom Ankerpunkt zur Faser, eine bessere Beweglichkeit und Zugänglichkeit für Radikalinitiatoren als beim MA verliehen werden. Die Umsetzung der Fasern mit Undecylensäurechlorid wurde mit Pyridin als Säurefänger über 52 Stunden durchgeführt. Der modifizierte Flachsfaser wurde anschließend abfiltriert, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im IR-Spektrum des mit Undecylensäurechlorid modifizierten Flachsfasers konnte, wie zuvor bei der Umsetzung mit MA, eine Esterbande bei 1736 cm^{-1} identifiziert werden. Banden der Alkylkette waren nicht sichtbar.

Aus den mit Undecylensäurechlorid modifizierten Flachsfasern und PP wurden, auf identische Weise wie zuvor bei MA-modifizierten Fasern, Prüfstäbe hergestellt. Hinsichtlich des E-Moduls zeigte sich die gleiche Tendenz wie bei den vorherigen Radikalexperimenten. Der Wert sank durch die Zugabe von Peroxid von 1113 MPa auf 1029 MPa. Die Verwendung von UV-Initiatoren führte zu einem E-Modul von 921 MPa. Der Compound aus mit Undecylensäurechlorid modifizierten Fasern wies darüber hinaus eine obere Streckgrenze von 29,5 MPa auf. Diese stieg durch den Einsatz des Peroxides auf 30,74 bzw. durch die Zugabe von UV-Initiatoren auf 30,8 MPa an. Die letzten beiden genannten Mittelwerte wiesen jedoch große Fehlergrenzen auf. Die Ergebnisse der Experimente mit Undecylensäurechlorid-modifizierten Fasern sind in Abbildung 38 zusammengefasst.

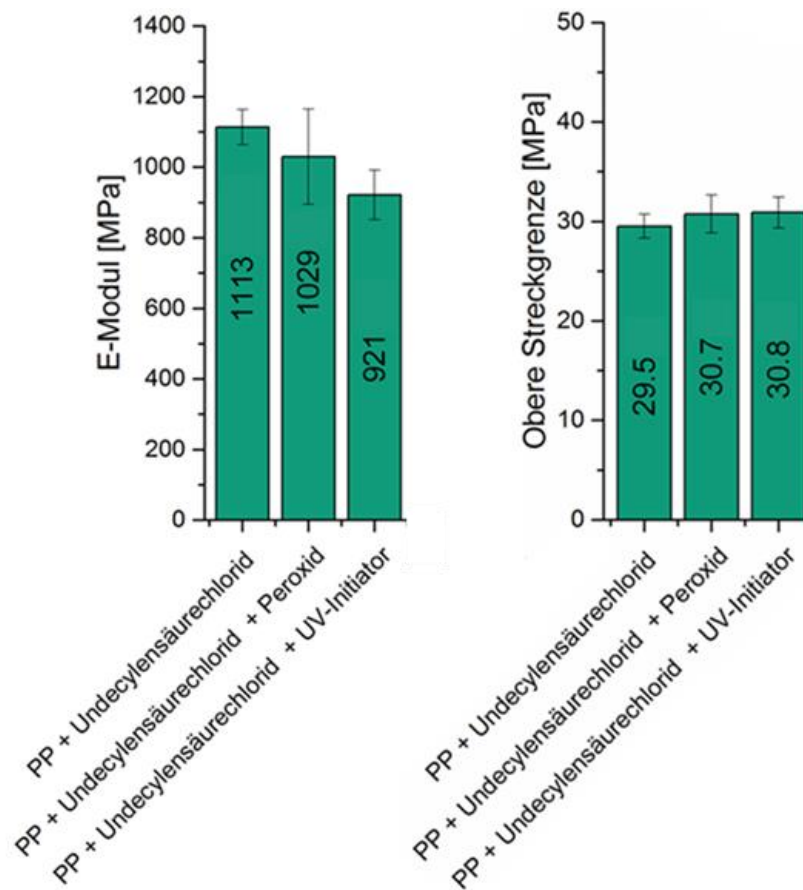


Abbildung 38: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Prüfstäben aus PP und Undecylensäurechlorid-modifiziertem Flachs sowie PP und Undecylensäurechlorid-modifiziertem Flachs unter Zugabe von Peroxid bzw. UV-Initiator.

Insgesamt fielen die Ergebnisse in jedem Fall anders aus als erwartet. Daher wurden die Fasern in den fertigen Compounds gemäß folgender Theorie genauer untersucht.

Theorie zur Faserzerteilung

Gleichung 1 zufolge existiert eine materialabhängige kritische Faserlänge, welche bei festgelegtem Faserdurchmesser sowie konstanter Faserzugfestigkeit und Scherfestigkeit angibt, ab welcher Länge der Faser ein verstärkender Effekt eintreten kann. Über die Scherfestigkeit spielt auch die Adhäsion zwischen Faser und Matrix eine Rolle bei der kritischen Faserlänge.^[51] Somit muss zur Verstärkung des Compounds durch die Matrix die Adhäsion entsprechend besser sein, je kürzer die Faser ist. Hinzu kommt außerdem, dass diese Abhängigkeit sich nicht auf die Länge der eingesetzten Fasern, sondern auf die der Fasern im Compound bezieht, da während des Compoundier- und Spritzgussprozesses, aufgrund von mechanischen Einwirkungen, eine Faserkürzung stattfinden kann.^[110] Da die Fasern im Zuge der Arbeit oberflächenmodifiziert wurden, schien es in Anbetracht der Faserkürzung möglich, dass Fasern während der Verarbeitung aufgebrochen werden und es

hierbei zur Offenlegung unmodifizierter Bereiche kommt. Diese würden sich wiederum negativ auf die Faser-Matrix-Adhäsion auswirken (vgl. Abbildung 39), was erklären könnte, warum durch die Modifikationen nicht die erwarteten Trends zu beobachten waren. Dass es bei Verarbeitungsprozessen zur Faserkürzung kommen kann, ist zwar in der Literatur bekannt, in Verbindung mit der Freilegung von modifizierten Oberflächen wurde diese bislang jedoch nicht diskutiert.

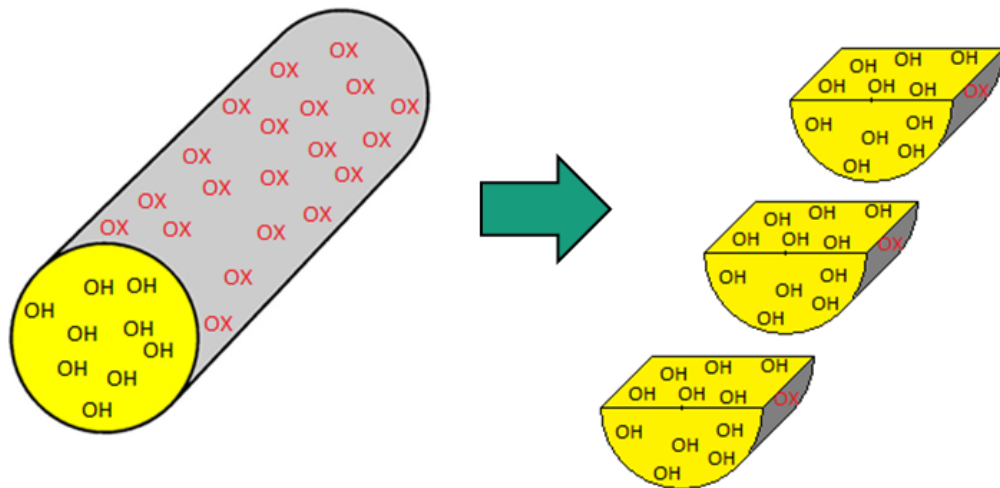


Abbildung 39: Offenlegung des unmodifizierten Inneren von modifizierten Flachsfasern durch mechanische Einflüsse bei der Verarbeitung mit Kunststoffen.

Zusammenfassung der Zug-Dehnungs-Tests

Betrachtet man die Ergebnisse unter diesen Gesichtspunkten erneut im Überblick, lassen sich einige Beobachtungen besser erklären. Die E-Moduln sowie die oberen Streckgrenzen der Compounds sind in Abbildung 40 und Abbildung 41 erneut im Vergleich aufgeführt und werden im Folgenden rückblickend diskutiert.

Der E-Modul nahm mit dem Ersetzen von 20 % des PP's durch Flachs deutlich zu. Der Wert für die obere Streckgrenze sank hingegen im Mittel um etwa 5 % ab. Trotzdem die Faser durch ihre Festigkeit den Compound gegen Spannung beständiger machen könnte, führte die geringe Wechselwirkung zwischen Flachs und Polypropylen dazu, dass die Faservolumina eher als Fehlstelle in der Matrix wirkten, wodurch die genannte Erniedrigung der oberen Streckgrenze bedingt war. Die fehlende Anbindung der Faser an die Matrix konnte also in diesem Fall nicht durch die mechanischen Vorteile der Faser kompensiert oder übertroffen werden.

Die Verwendung eines kommerziellen Haftvermittlers führte zu einer weiteren leichten Erhöhung des E-Moduls. Mit der Zugabe des MAPPs während der Compoundierung wurde ein mit der Matrix mischbares Polymer auf die Faser aufgefropft. Hierdurch kam es zu einem,

durch die auf der Faser aufgetragenen Ketten bedingten, Verankern des Flachses in der Matrix. Bei Zugbelastung wurde nun mehr Kraft auf die Fasern übertragen, die somit zur Festigkeit des Compounds beitragen konnten. Die Streckgrenze wurde hierdurch von 32,45 auf 39,3 MPa erhöht.

Unerwartet war hingegen der Abfall des Elastizitätsmoduls durch die Behandlung der Fasern mit Essigsäureanhydrid, AKD, Silan und Undecylensäurechlorid. Bezüglich der oberen Streckgrenze wurde, neben den gerade genannten Compounds, auch ein niedrigerer Wert für Palmitinsäurechlorid-modifizierte Fasern erhalten. Mutmaßlich wurde die Festigkeit der Faser in den genannten Fällen durch den Einfluss von Säuren oder Lösungsmitteln sowie den mit der chemischen Modifikation in Zusammenhang stehenden Trocknungsprozessen mehr geschädigt, als die Oberflächenbehandlungen der Adhäsionsverbesserung zur Polymermatrix dienlich war. Auch modifikationsabhängige Einflüsse auf die Faserkürzung wären unter Betrachtung der zuvor erwähnten Theorie denkbar.

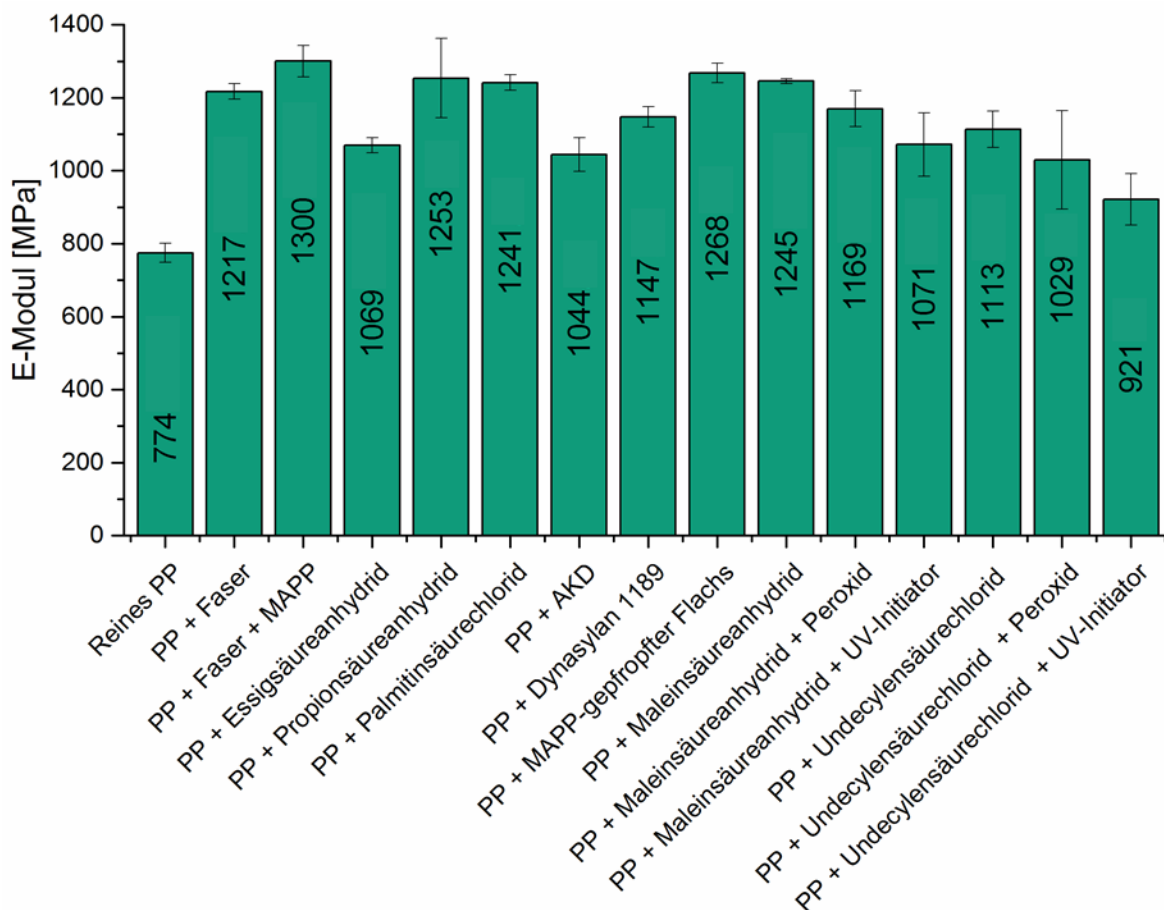


Abbildung 40: Grafik zum Vergleich der ermittelten mittleren Elastizitätsmoduln von hergestellten Compounds aus Flachs und PP. Zusammenfassend wurde mit keiner Modifikation der E-Modul des mit der industriellen Standardmethode hergestellten Compounds reproduzierbar übertroffen.

Im Falle von Modifizierungen mit Propionsäureanhydrid, Palmitinsäurechlorid und MA wurden im Mittel höhere Elastizitätsmoduln erhalten. Hierbei kam es allerdings bei den Prüfungen der Propionsäureanhydrid-Compounds zu hohen Schwankungen. Der Grund für die erhöhten Werte war vorerst noch unklar; ein Erklärungsansatz wird jedoch mit nachfolgenden Experimenten geliefert. Die Umsetzung der Fasern mit Propionsäureanhydrid und MA bedingten außerdem eine eindeutige Erhöhung der oberen Streckgrenzen der resultierenden Compounds. Mit der industriellen Methode konnten jedoch auch diese Compounds nicht mithalten.

Durch die Aufpfropfung von MAPP in Lösung wurde eine weitere Erhöhung der mechanischen Kennwerte im Vergleich zum industriellen Standardverfahren erwartet, da – bei vorheriger Aufpfropfung der Ketten – der Umsatz jeder MAPP-Kette mit der Faser gewährleistet war. Im Fall der industriellen Methode bestand die Möglichkeit hierzu erst während der Compoundierung. Im industriellen Standardprozess ist es denkbar, dass MAPP-Ketten in der Matrix vorliegen, die nicht auf dem Flachs verankert sind und somit lediglich zur Inhomogenisierung der Matrix durch MA-Gruppen beitragen. Dennoch lag das Mittel der Elastizitätsmoduln für die vor der Compoundierung mit MAPP gepfropften Fasern leicht niedriger als jenes der auf der industriellen Standardmethode beruhenden Compounds. Selbiges galt für die obere Streckgrenze. Dies kann entweder der Lösemittel- sowie Wärmezufuhrbelastung des Flachses bei der Modifizierung in Xylol oder dem Pfropfungsgrad der MAPP-Ketten zugeschrieben werden, welcher die Störung der Matrixhomogenität in Grenzen hielt. Der Pfropfungsgrad des verwendeten MAPPs von ca. 7 % ist als extrem hoch einzustufen; bei Standard-MAPPs wird bei einem Pfropfungsgrad von etwa 1 % bereits von einer hohen Pfropfdichte gesprochen. Zudem führte die hohe Anzahl an, durch die Faser bereitgestellten, Hydroxylgruppen dazu, dass ein freies Vorliegen von MA-Gruppen unwahrscheinlich war. Allerdings hat der Haftvermittler im industriellen Standardverfahren Gelegenheit in der Schmelze auf durch Zerschneidung neu entstehende Oberflächen zu reagieren, was ebenfalls eine Erklärung für die beobachteten Werte wäre. Unter Betrachtung der Fehlergrenzen können die Ergebnisse der beiden Verfahren allerdings auch als nahezu identisch angesehen werden.

Bei der Pfropfung mit MA bzw. Undecylensäurechlorid sollten verbesserte mechanische Eigenschaften durch die Nutzung der auf die Faser aufgetragenen Doppelbindung erreicht werden. Mit dem Zusatz von radikalinduzierenden Verbindungen war somit eine Pfropfung an das Matrix-PP geplant. Im Falle der Peroxide sollte dies in der Schmelze geschehen, während die UV-Initiatoren zwar zur Compoundrezeptur hinzugefügt, aber erst durch anschließende UV-Belichtung der Prüfstäbe aktiviert werden sollten. Die mittleren Elastizitätsmoduln zeigten allerdings einen, durch Zusatz der genannten Komponenten bedingten, Abfall. Dies und das

niedrigviskose Fließverhalten der Schmelzen beim Austritt aus dem Extruder im Vergleich, legte die Vermutung nahe, dass die Einflüsse der induzierten Gruppen eher zum Polymerabbau führten als die Mechanik des Compounds durch kovalente Anbindungen der Faser an die Matrix zu verbessern. Diese These konnte mittels GPC bestätigt werden (siehe Abbildung 37). Bezogen auf die Umsetzung des Flachses mit MA, zeigte sich bei Zugabe von radikalinduzierenden Gruppen im fertigen Compound bezüglich der oberen Streckgrenze die gleiche Tendenz wie im E-Modul; die mittleren Werte der oberen Streckgrenze nahmen mit der Zugabe von Peroxid bzw. UV-Initiator merklich ab. Die Compounds aus mit Undecylensäurechlorid modifizierten Fasern und PP schienen auf den ersten Blick durch Zugabe von radikalerzeugenden Gruppen die obere Streckgrenze minimal zu erhöhen. Tatsächlich lagen die Werte ohne Radikalerzeuger aber in den Fehlergrenzen der Messungen mit radikalinduzierenden Gruppen.

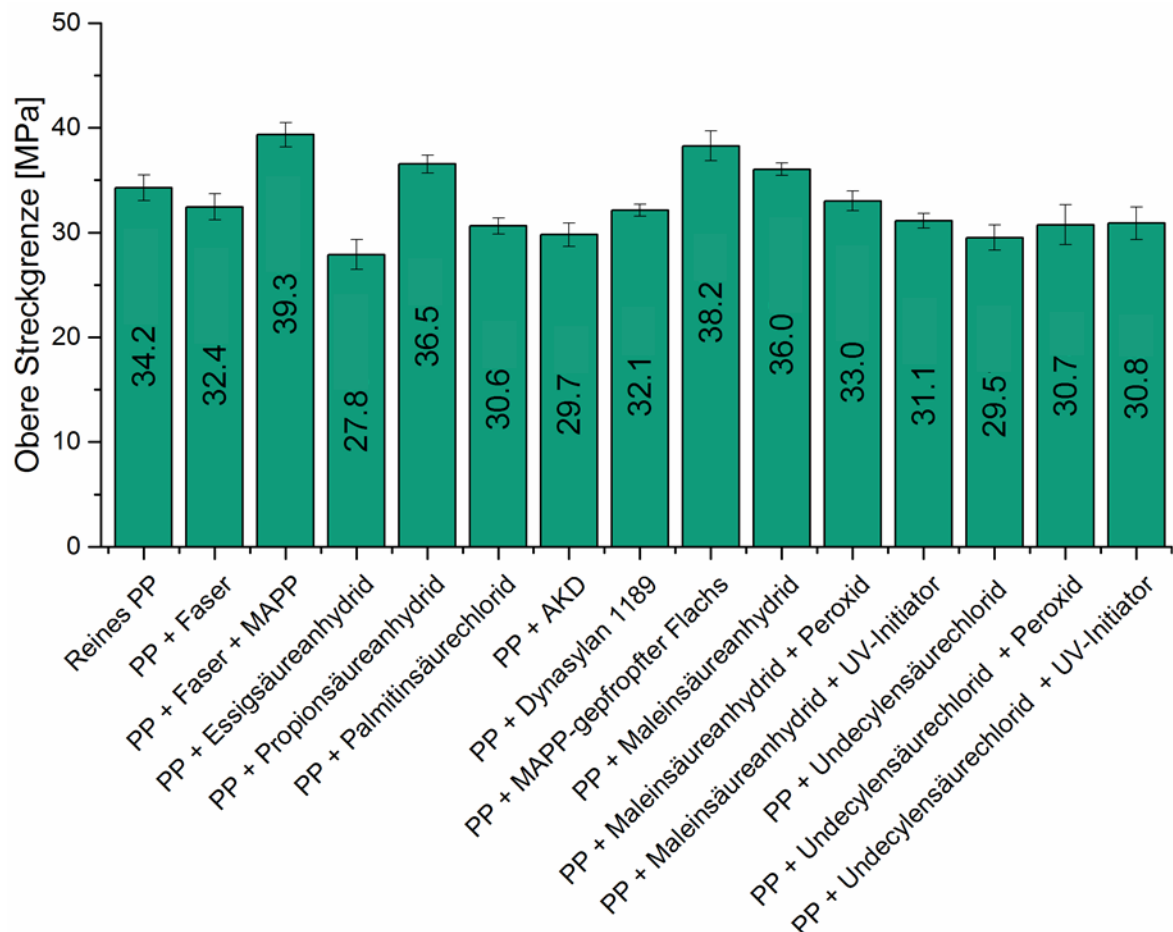


Abbildung 41: Grafik zum Vergleich der ermittelten oberen Streckgrenzen von hergestellten Compounds aus Flachs und PP. Auch im Falle der oberen Streckgrenze konnte also keine der durchgeführten Modifizierungen die industrielle Standardmethode reproduzierbar übertreffen.

Zusammenfassend konnte im Falle des E-Moduls, wie auch bezüglich der oberen Streckgrenze keine Modifikationsmethode identifiziert werden, welche die Werte des mit der industriellen Standardmethode hergestellten Compounds reproduzierbar übertraf, was – wie bereits angedacht – auf die Zerteilung der Fasern unter Bildung neuer Oberflächen zurückzuführen sein könnte.

Faserlängenbestimmung

Um die Ursache der unerwarteten mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Fasern vom Typ 1, 2 und 3 aus den anfangs produzierten Prüfstäben durch Extraktion herausgelöst und vom Projektpartner Celabor mittels der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Methode auf ihre Länge untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 42 dargestellt.

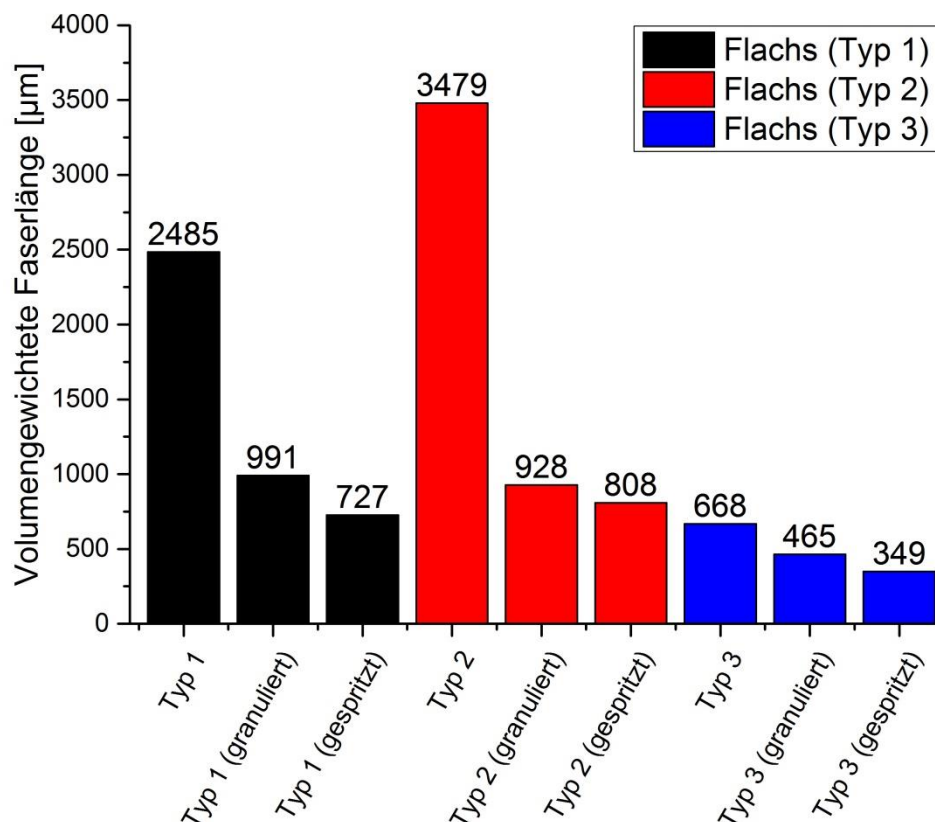


Abbildung 42: Kürzung der Flachsfasern vom Typ 1, 2 und 3 durch mechanische Einwirkung in den Verarbeitungsvorgängen. Gezeigt sind die Faserlängen vor der Verarbeitung, nach der Granulierung und nach dem Spritzprozess für jeden Fasertyp. Auffällig ist, dass sich die Fasern vom Typ 1 und Typ 2 auf ähnliche Dimensionen kürzten. Die Fasern vom Typ 3 waren bereits vor der Verarbeitung kürzer als die Fasern vom Typ 1 und Typ 2 danach. Außerdem bestätigte sich die Vermutung, dass die kürzeren Fasern im Verhältnis zu ihrer Anfangslänge weniger gekürzt wurden als längere Fasern.

Mit Hilfe der Kelly-Tyson Gleichung (siehe Abschnitt 4.3) kann die Beziehung zwischen kritischer Faserlänge und Scherfestigkeit ermittelt werden. Dabei wird ersichtlich, dass die Adhäsionskräfte, welche dazu führen, dass die Faser bei der Belastung des Compounds nicht einfach aus der Matrix herausgezogen wird, mit Abnahme der Faserlängen im Compound potenziell ansteigen müssen, um die Verstärkungswirkung der Faser zu gewährleisten. Abbildung 42 zeigt die volumengewichtete Faserlänge der Typen 1, 2 und 3 vor der Verarbeitung, nach der Granulierung und nach dem Spritz-Prozess. Es ist zu sehen, dass für die Fasern vom Typ 2 eine durchschnittliche Faserlänge von deutlich über 2 mm ermittelt wurde, was – wie zuvor beschrieben – auf die starke Streuung der Faserlänge dieser Charge zurückzuführen ist. Die mittlere Länge der Fasern vom Typ 1 lag mit etwas unter 2,5 mm nahe am angestrebten Maß. Die Fasern vom Typ 3 waren – mit gemittelt $668\ \mu\text{m}$ – mit Abstand am kürzesten. Durch die mechanische Beanspruchung in den Maschinen wurde der Flachs deutlich gekürzt. Die am stärksten ins Gewicht fallende Kürzung geschah hier bereits im 1. Verarbeitungsschritt.

Die Fasern vom Typ 1 und 2 wiesen ferner ähnliche Längen nach den Verarbeitungsschritten auf. Die Fasern vom Typ 3 hingegen waren bereits vor dem ersten Verarbeitungsschritt kürzer als die Fasern vom Typ 1 und 2 nach dem Spritzen. Wie erwartet, kürzten sich die Fasern vom Typ 3 im Verhältnis zur Anfangslänge sehr viel weniger. Die Länge der Fasern im Spritzgussteil betrug in diesem Fall noch mehr als 52 % der Ausgangslänge. Im Falle der Fasern vom Typ 1 und 2 konnten nach der Verarbeitung nur noch mittlere Längen von 29 % bzw. 23 % der Faserausgangslänge ausgemacht werden. Betrachtet man die Fasern vom Typ 1 und Typ 2 nach der Verarbeitung im Vergleich zu denen des Typs 3 nach der Verarbeitung, waren erstere noch mehr als doppelt so lang. In Anbetracht der Tatsache des fehlenden Aspektverhältnisses der Fasern vom Typ 3 sowie der starken Kürzung der Fasern vom Typ 2 wurde somit zwar der am besten geeignete Verstärkungsstoff aus den vorhandenen Materialien ausgewählt, die Entstehung von neuen Oberflächen überwog dabei dem Effekt der Modifizierung jedoch trotzdem soweit, dass in den mechanischen Experimenten keine Verbesserung erfasst werden konnte.

Zur Begutachtung der Fasern nach dem Verarbeitungsprozess wurden Prüfstäbe außerdem mittels Mikro-Computertomographie (Mikro-CT) untersucht. Dabei wurden zweidimensionale Aufnahmen eines Teiles der Prüfstäbe orthogonal zur Spritzrichtung angefertigt, welche durch Volumenrendering zu einem dreidimensionalen Modell zusammengefügt werden konnten. Dieses vermittelte einen Eindruck der Fasergröße und -orientierung. Abbildung 43 zeigt das dreidimensionale Modell eines Teiles der untersuchten Probe (links) sowie die gesamte Probe von der Seite (rechts). Die Fasern konnten aufgrund des Dichteunterschiedes sichtbar gemacht werden, während die Matrix ausgeblendet werden konnte. Die Aufnahme zeigt, dass

nur noch wenige Fasern unzerteilt vorlagen. Der Großteil an 2 mm langem Flachsstroh hatte sich zu Faserbündeln aufgeteilt und zudem gekürzt. Dies passt zu den zuvor beschriebenen Ergebnissen für die Faserkürzung im Verarbeitungsprozess.

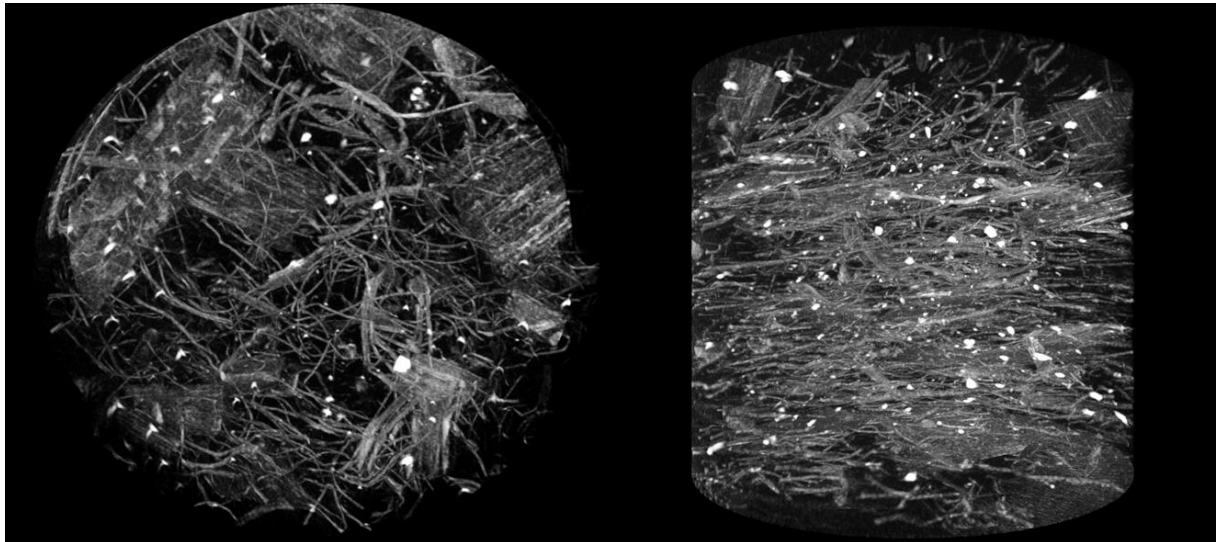


Abbildung 43: Gerendertes 3D-Modell eines Ausschnittes von einem Prüfknochen aus PP und Flachs (Typ 1) in der Draufsicht (links) und von der Seite (rechts). Als Grundlage für die Darstellung dienten orthogonal zur Spritzrichtung aufgenommene Mikro-CT-Bilder. Über Dichteunterschiede konnten die Flachsfasern von der Matrix unterschieden werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Faserzerteilung stattfand, da sich viele dünne und kurze Fasern in der Matrix verteilten, welche keine Orientierung besaßen. Außerdem fanden sich auch wenige Fasern, die bei der Verarbeitung nicht zerteilt worden waren.

Unter den Gesichtspunkten der Zerschierung in Verbindung mit den Ergebnissen der Zugversuche erscheint eine weitere Theorie möglich. Dass niedermolekulare Modifikationen zu besseren Ergebnissen führen als die übrigen Methoden, könnte etwa damit zusammenhängen, dass kleine Moleküle während der Modifizierung besser in die Faser eindringen können. Dabei käme es neben der Oberflächenmodifizierung auch noch zur Hydrophobierung des Faserinneren, was wiederum bei einer Zerteilung des Flachses dazu führen kann, dass die neu erzeugten Oberflächen nicht hydrophil sind. Dies würde wiederum im Compound zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führen. Die guten mechanischen Werte der Schmelzemischungen aus mit niedermolekularen Substanzen modifiziertem Flachs und PP könnten somit erklärt werden.

Feuchtigkeitsaufnahme

Um diese Überlegung zu überprüfen, wurden Wasseraufnahmetests mit den hergestellten Compounds durchgeführt. Falls bei den Modifikationen mit kleinen Molekülen bessere Hydrophobierungsgrade erzielt worden sind, sollten die neuen Oberflächen Wasser besser abweisen können und daher zu geringeren Gewichtszunahmen führen. Hierzu wurden die

Proben vorerst binnen 2 Wochen auf ihre Gewichtszunahme in feuchter Umgebung untersucht. Die Wasseraufnahme im Verhältnis zum Compoundgewicht kann in Abbildung 44 eingesehen werden. Zu sehen ist, dass die Wasseraufnahmen der Compounds alle deutlich unter 2 % des Trockengewichtes lagen.

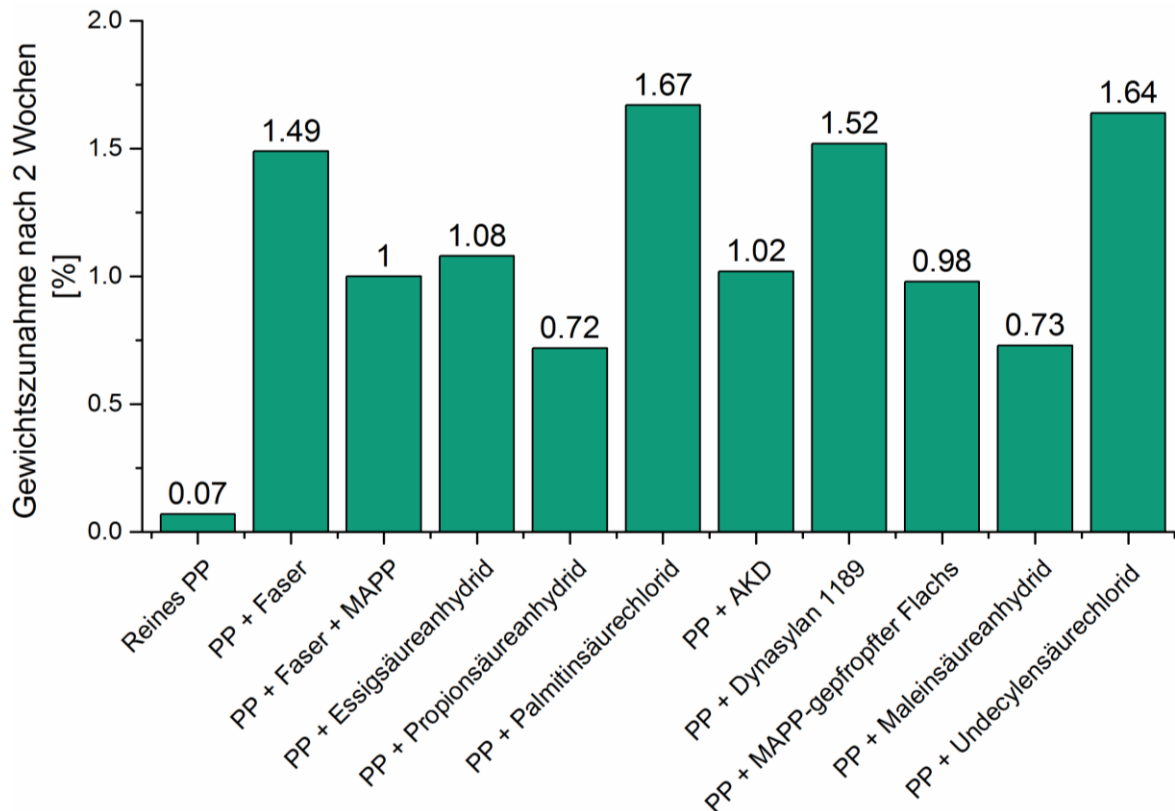


Abbildung 44: Grafik zur Gewichtsaufnahme verschiedener Compounds innerhalb von 2 Wochen beim Lagern in feuchter Umgebung. Tendenziell zeigten auch jene Compounds vergleichsweise niedrige Wasseraufnahmen, welche in den mechanischen Belastungstests gut abgeschnitten hatten. Die Wasseraufnahme der Compounds lagen in jedem Fall weit unter 2 %. Reines PP nahm mit Abstand am wenigsten Wasser auf. Durch das Ersetzen von 20 % des Matrixpolymers mit Flachs stieg die Wasseraufnahme auf mehr als das 20-fache an. Die Modifizierungen des Flachses führten – außer in den Fällen von mit Palmitinsäurechlorid, Dynasylan 1189 und Undecylensäurechlorid behandeltem Flachs – zur Absenkung der Gewichtszunahme. Prüfkörper mit Propionsäureanhydrid- bzw. MA-behandelte Fasern erzielten die niedrigsten Wasseraufnahmen, wobei sich die Gewichtszunahme der Compounds in feuchten Umgebungen im Vergleich zum Compound mit unmodifizierten Fasern halbierte.

Reines Polypropylen nahm nur sehr wenig Wasser auf. Durch die Zugabe der Fasern während der Compoundierung stieg die Gewichtszunahme des Compounds deutlich an. Bis auf Palmitinsäurechlorid, Dynasylan und Undecylensäurechlorid führten alle Modifikationen zu einer deutlichen Senkung der Wasseraufnahme. Die besten Werte erzielten Propionsäureanhydrid und MA; die Gewichtszunahme dieser Compounds halbierte sich in feuchter Umgebung im Vergleich zum Compound mit unmodifizierten Fasern. Diese Ergebnisse passen zur aufgestellten Theorie. Jedoch konnte mit Essigsäureanhydrid keine Verbesserung der Wasseraufnahme erzielt werden. Womöglich waren diese Fasern, im

Unterschied zum übrigen mit niedermolekularen Substanzen modifizierten Flachs, nicht hydrophob genug. Um diese Ergebnisse zu überprüfen, wurde die Gewichtszunahme der Compounds bei direktem Wasserkontakt untersucht. Die Compounds wurden dazu für 2 Wochen in Wasser eingelagert und die Differenz zum Trockengewicht bestimmt. Die Wasseraufnahme der Compounds kann in Abbildung 45 eingesehen werden.

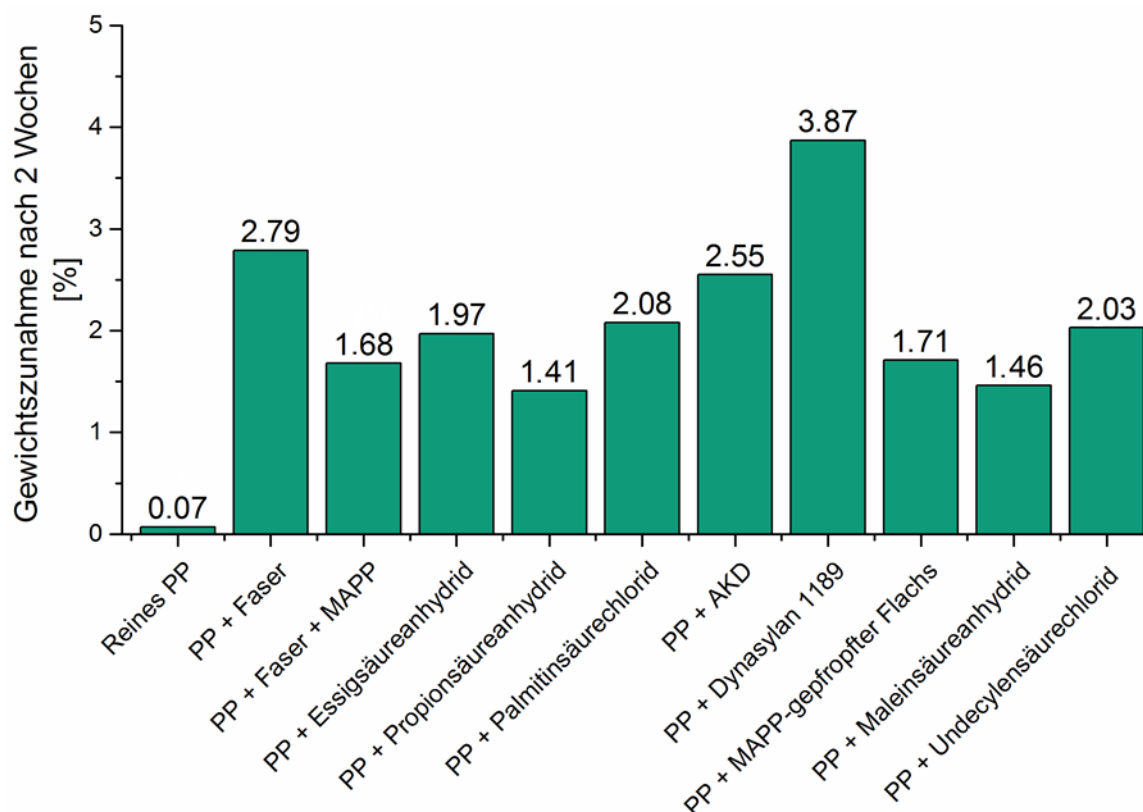


Abbildung 45: Grafik zur Gewichtsaufnahme verschiedener Compounds innerhalb von 2 Wochen beim Lagern in Wasser. Generell lagen die Mengen an aufgenommenem Wasser höher als bei den Messungen in feuchter Umgebung. Reines PP nahm hingegen die exakt gleiche Menge an Wasser auf wie im zuvor beschriebenen Versuch. Konträr dazu führte allerdings nur die Umsetzung der Fasern mit Dynasylan 1189 zu höheren Wasseraufnahmen im Vergleich zum Compound mit unmodifizierten Fasern. Wie auch beim vorangegangenen Versuch, führten die Modifizierungen mit MA und Propionsäureanhydrid zu den besten Ergebnissen. Auch hier halbierte sich die Wasseraufnahme im Vergleich zum Compound mit unmodifizierten Fasern.

Die Gewichtszunahmen bei direktem Wasserkontakt waren insgesamt merklich höher als in feuchter Umgebung; reines PP hingegen nahm exakt die gleiche Menge an Wasser auf wie im zuvor beschriebenen Versuch. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Wasseraufnahmen dabei schneller erfolgen. Würde man das Experiment in feuchter Umgebung über längere Zeit durchführen, kämen so womöglich identische Werte wie in der Methode mit direktem Wasserkontakt zustande. Bis auf den Compound aus mit Dynasylan 1189 modifizierten Fasern und PP zeigten im direkten Wasserkontakt alle anderen Compounds weniger Gewichtszunahme als der Compound mit unmodifizierten Fasern. Erneut nahmen die

Compounds von mit MA bzw. Propionsäureanhydrid modifizierten Fasern nur etwa halb so viel – und damit am wenigsten – Wasser auf wie der Compound mit unmodifizierten Fasern. Die Compounds mit MAPP wiesen geringfügig schlechtere Ergebnisse auf als die Compounds, deren Fasern mit MA und Propionsäureanhydrid behandelt wurden. Die zuvor ermittelten Ergebnisse konnten damit bestätigt werden.

Zusammenfassend bedingten die durchgeführten Fasermodifizierungen keine reproduzierbaren Verbesserungen der Steifigkeit oder Zugfestigkeit von resultierenden Compounds im Vergleich zum Compound mit kommerziellem Haftvermittler. Bezüglich der Wasseraufnahme wurden allerdings, durch die Modifizierungen mit MA und Propionsäureanhydrid, deutliche Verbesserungen – auch im Vergleich mit dem industriellen Standardprodukt – erzielt. In der Modifizierung von Fasern zur Verminderung der Feuchteaufnahme wurde daher ein großes Potential vermutet. Im Zuge dessen wurde eine zuvor bereits verworfene Idee wieder interessant: Um eine bestmögliche Adhäsion zur PP-Matrix zu erreichen, wäre es ideal die Flachsfaserkavitäten mit Polypropylen zu füllen. Im Falle der Möglichkeit Propen in den Kavitäten zu polymerisieren, würden außerdem Ketten aus den Fasern herauswachsen, welche mit der Matrix verschlaufen und die Faser so in selbiger verankern könnten. Aufgrund des empfindlichen Herstellungsprozesses von PP ist dies jedoch nicht ohne weiteres möglich. Zielt man jedoch nur auf die Verringerung der Wasseraufnahme ab, ist man nicht mehr an PP gebunden und kann z.B. ein Polymer wählen, welches radikalisch polymerisierbar ist. Mit diesem Ansatz befasst sich das nachfolgende Unterkapitel.

7.2. Polymerisation in Flachsfaserkavitäten

Das vorangehende Kapitel hat gezeigt, dass die durchgeführten Fasermodifikationen, aufgrund von Zerscherungen beim Verarbeitungsprozess, hinsichtlich einer Verbesserung der Mechanik von resultierenden Compounds nicht zielführend waren. Auch bei der Wasseraufnahme hätten sicherlich noch bessere Ergebnisse erzielt werden können, wenn sich bei der Verarbeitung der Fasern keine neuen Oberflächen gebildet hätten. Neben den genannten Modifikationsmethoden ist jedoch noch eine weitere Methode zur Reduzierung der Feuchtigkeitsaufnahme denkbar. Hierbei sollen Flachsfasern getrocknet und mit Monomer infiltriert werden, welches durch Erwärmen in den Faserkavitäten polymerisieren soll. Das Polymer wächst dann quasi aus der Faser heraus, ist in selbiger verankert und verschließt die Kavitäten, welche vorwiegend für die Wasseraufnahme der Faser, bzw. des Compounds, verantwortlich sind. Darüber hinaus kann das Polymer der Matrix eine zusätzliche Stabilität gegen Verarbeitungsbedingungen verleihen. Diese Methode wird in ähnlicher Form z.B. auch bei geschäumten Systemen angewendet und ist dort als „interstitial polymerization“ bekannt.^[111]

Aufgrund der beschränkten Mischbarkeit von PP mit anderen Polymeren kann es hierbei zu Problemen mit der Faser-Matrix-Adhäsion kommen. PP in den Fasern zu polymerisieren ist aufgrund der Empfindlichkeit der benötigten Katalysatoren gegenüber Verunreinigungen nicht möglich. Zudem verkompliziert der Aggregatzustand des Monomers ein solches Vorhaben. Es gilt daher nur zu überprüfen, inwieweit der Verschluss der Kavitäten mit einem Modellpolymer zur Reduktion der Wasseraufnahme führt. Aufgrund der einfachen Durchführbarkeit kommt hierfür beispielsweise Methacrylsäuremethylester (MMA) als Monomer in Frage. Der geplante Ablauf dieser Methode ist schematisch in Abbildung 46 gezeigt.

Die Faser soll zuvor getrocknet werden, um das Wasser aus den Kavitäten zu entfernen. Im evakuierten Zustand sollen dann Monomer und Initiator zugegeben werden. Durch die Erhöhung auf Normaldruck wird die Monomer-Initiator-Mischung in die Kavitäten gesaugt und kann dort durch Temperaturerhöhung auspolymerisiert werden, was den Verschluss der Kavitäten zur Folge hat. Neben der Entwicklung eines durchführbaren Prozesses zur Polymerisation in Flachsfaserkavitäten soll außerdem eine Methode gefunden werden, welche eine Quantifizierung des Faser- und Polymeranteils möglich macht.

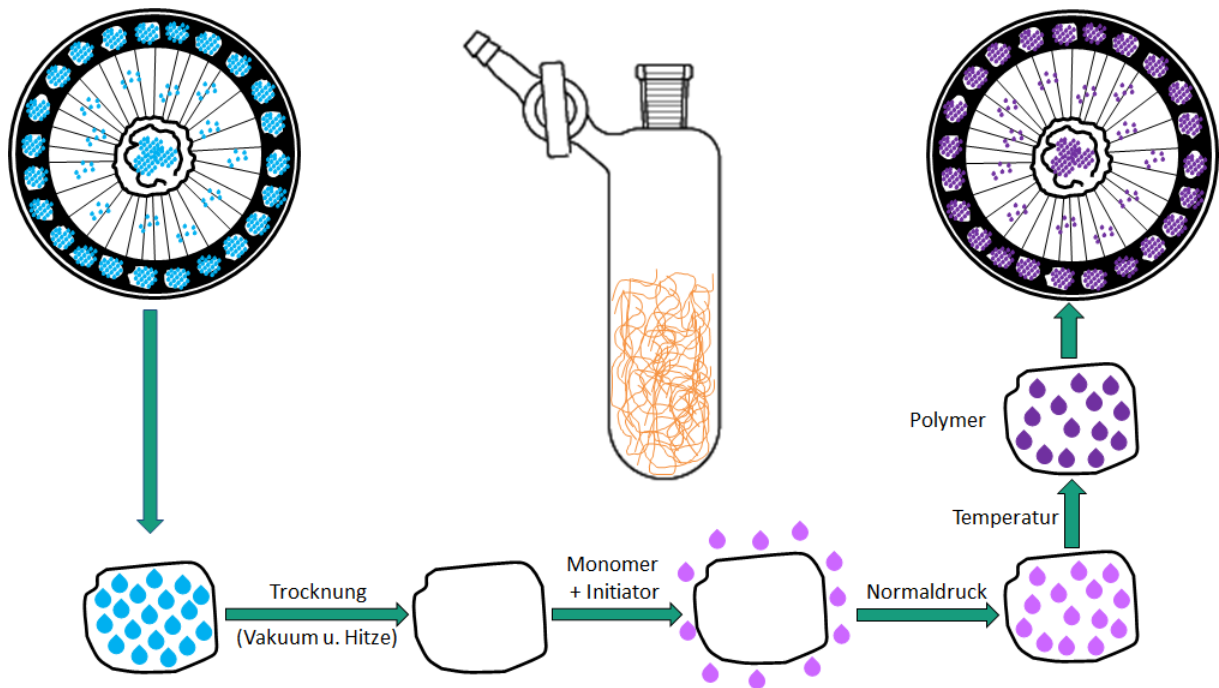


Abbildung 46: Schema für die geplante Arbeitsabfolge zur Herstellung von mit Polymer gefüllten Fasern. Die feuchte Faser kann im Vakuum unter Erhitzen vom enthaltenen Wasser befreit werden. Durch die Zugabe eines Monomer-Initiator-Gemisches und Erhöhung des Druckes auf Normaldruck wird das Gemisch in die Faserkavitäten gesaugt und kann dort unter Temperaturerhöhung auspolymerisieren. Als Reaktionsgefäß ist z.B. ein Schlenkrohr geeignet.

Die nachfolgenden Versuche wurden mit Flachs aus zwei unterschiedlichen Verarbeitungsstadien – unbehandelten Flachsstängeln und Flachsgarn (im Folgenden auch Typ 1 und Typ 4 genannt) – durchgeführt. Erstere sind kompakt und damit für Compoundierprozesse geeignet. Garne sind hingegen sehr weich und lang; daher können sie etwa über einen Spinnprozess weiterverarbeitet und anschließend mit Polymer verpresst werden. Für den Spritzguss sind jene eher ungeeignet, da es hierbei zu Verschlaufungen mit den Dosiergeräten bzw. der Fasern untereinander kommen kann, was einen dramatischen Einfluss auf die Dosiergenauigkeit nimmt. Bei beiden Fasertypen sollte die Kavitätenpolymerisation ein Absinken der Wasseraufnahme zur Folge haben, was für mit solchen Fasern verstärkte Bauteile von Vorteil hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften wäre. Im Pressverfahren könnte die Absenkung der Wasseraufnahme außerdem Probleme mit Konfektionskanten reduzieren.

Wird im nachfolgenden Text der Fasertyp zusammen mit den Ergebnissen nicht namentlich erwähnt, wurden für beide Typen die gleichen Ergebnisse erhalten. Abbildung 47 zeigt verschiedene Aufnahmen der Fasern vom Typ 4. Aufnahmen der Fasern vom Typ 1 können in Abbildung 17 eingesehen werden.

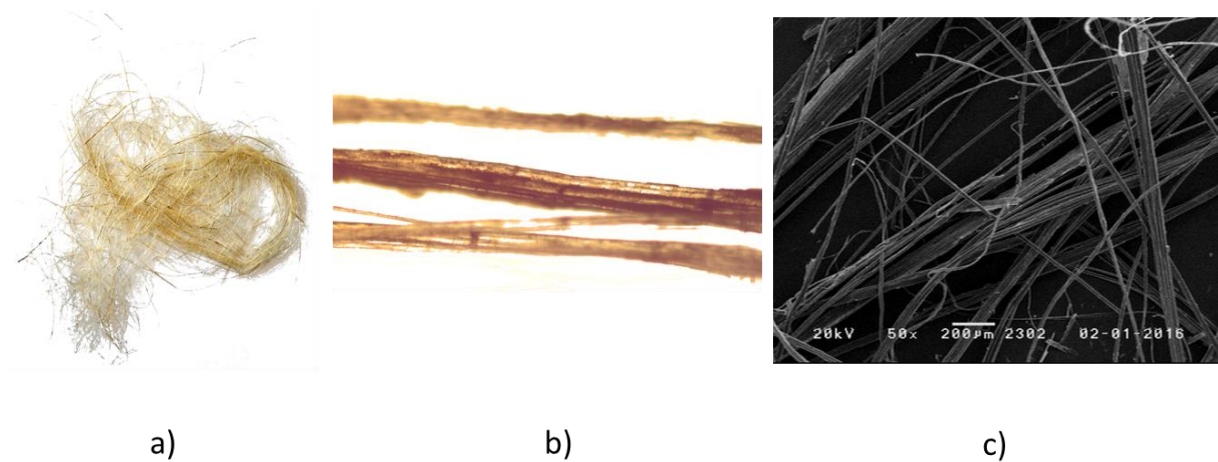


Abbildung 47: Unterschiedliche Aufnahmen der Fasern vom Typ 4. Die Fasern wurden a) mit einem Fotoapparat abgelichtet, b) mit Hilfe eines Lichtmikroskops fotografiert und c) im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Wie zu sehen ist, bestehen die Fasern vom Typ 4 aus langen, teilweise gebündelten Fasersträngen. Der Einsatz in Dosiereinheiten ist, aufgrund von Verschlaufungen der Fasern untereinander oder mit dem Dosiergerät, problematisch. Die Fasern eignen sich beispielsweise für Spinnprozesse und können anschließend mit Polymeren verpresst werden.

Die Fasern wurden bei Standardbedingungen konditioniert. Bei der anschließenden Trocknung wurden ca. 8 % der Gesamtmasse in Form von Wasser entfernt. Die Fasern wurden überdies mit Methacrylsäuremethylester (MMA) als Modellsubstanz auspolymerisiert, da es sich hierbei um ein gut untersuchtes System handelt. Die Untersuchung der auspolymerisierten Fasern mittels Infrarot-Spektroskopie lieferte für PMMA typische Banden und kann in Abbildung 48 mit dem Spektrum von reinen Fasern verglichen werden.

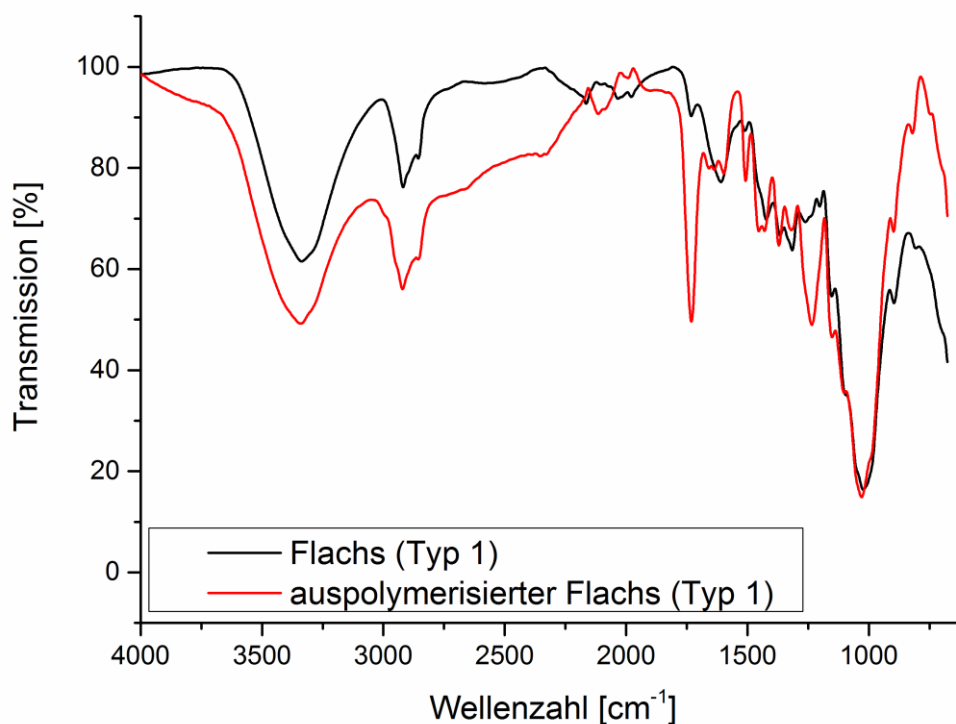


Abbildung 48: IR-Spektrum von unmodifizierten Fasern (schwarz) und auspolymerisierten Fasern (rot). Die Signale bei 1731 cm⁻¹ sowie 1659 cm⁻¹ und 1454 cm⁻¹ im Spektrum der auspolymerisierten Fasern wiesen deutlich auf vorhandenes PMMA bzw. MMA in den Faserkavitäten hin.^[105, 112]

Besonders das Signal bei 1731 cm⁻¹ ließ sich eindeutig der C=O Streckschwingung des PMMAs bzw. MMAs zuordnen.^[105] Weitere für PMMA und MMA signifikante Banden zeigten sich bei 1659 und 1454 cm⁻¹.^[112] Ein zweiter Nachweis für das Vorhandensein von Polymer bzw. Monomer wurde mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyrolyse-GC/MS) erbracht. Für die auspolymerisierten Fasern wurde eine Kombinationen der Signale von reinen Fasern und reinem PMMA erhalten. Die Pyrogramme sind in Abbildung 49 illustriert.

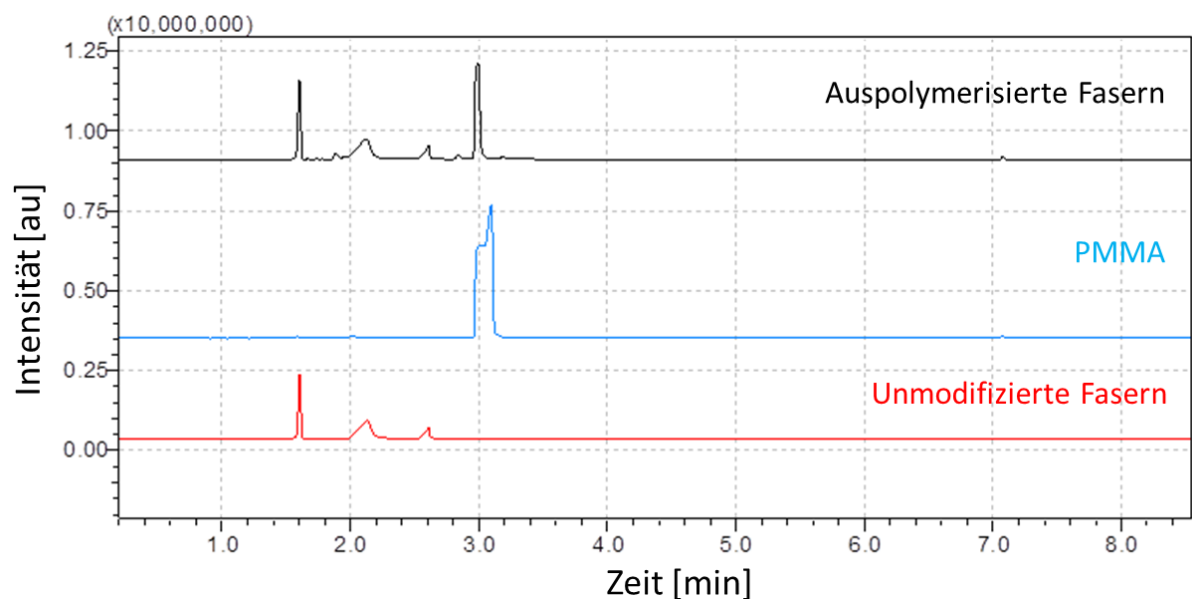


Abbildung 49: Pyrogramme von auspolymerisierten Fasern (schwarz), reinem PMMA (blau) und unmodifizierten Fasern (rot). Die Signale der auspolymerisierten Fasern konnten den Fasern bzw. dem PMMA deutlich zugeordnet werden. Die Signale nach 90 sowie 120 und 150 Sekunden stammten eindeutig von den Fasern, das Signal nach 180 Sekunden eindeutig vom PMMA.

Die Signale des schwarzen Pyrogramms nach 90, 120 und 150 Sekunden stammten eindeutig von den Fasern (rot); das Signal nach 180 Sekunden war eindeutig dem Polymer zuzuordnen (blau). Die Fraktion nach 180 Sekunden wurde außerdem mit Hilfe der MS-Einheit untersucht (siehe Abbildung 50).

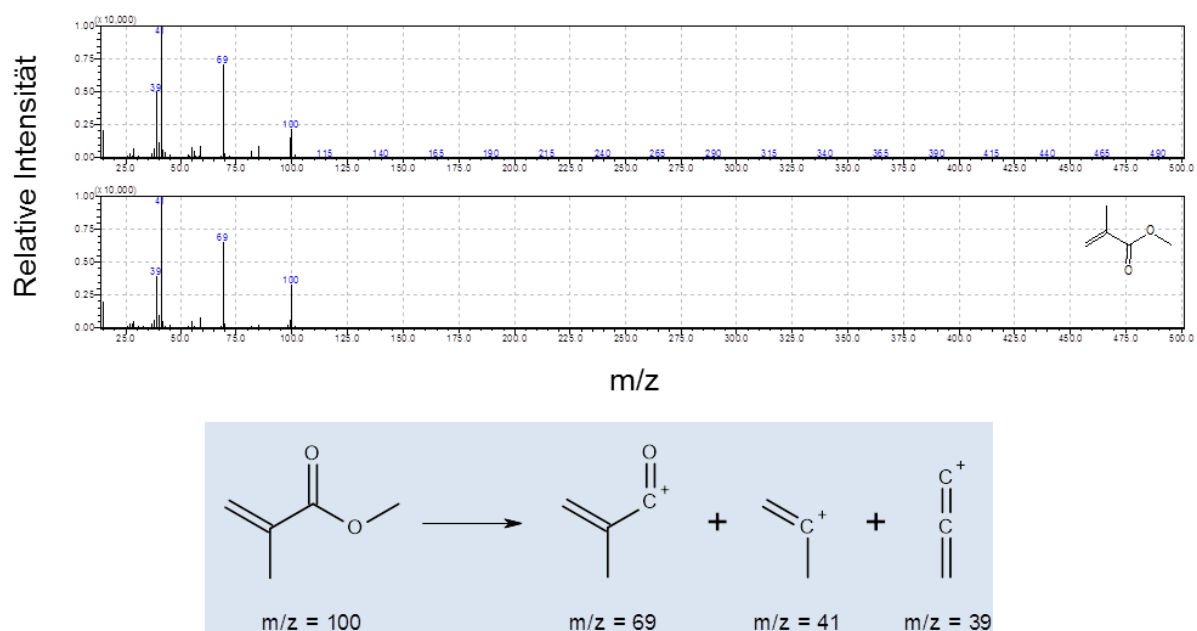


Abbildung 50: Massenspektrum des Pyrolyseproduktes nach 180 Sekunden (oben), Literatur-Massenspektrum des Methacrylsäuremethylesters (mittig) und ionische Fragmentierungsprodukte des Methacrylsäuremethylesters (unten).^[113, 114] Die Fragmentierungsprodukte der verwendeten Pyrolysefraktion waren identisch zum abgebildeten Literatur-Spektrum.

Das Massenspektrum der Fraktion nach 180 Sekunden zeigte zu MMA identische Fragmentierungssignale. Die entsprechenden Fragmente passten daher zum gewählten Monomer. Somit konnte die Existenz von PMMA bzw. MMA in den Fasern nachgewiesen werden.

Die Fasern wurden ferner thermogravimetrisch untersucht, um PMMA nachzuweisen. Abbildung 51 zeigt den Masseverlust von reinen Fasern unter Temperaturerhöhung. Wie vom Vertreiber angegeben, bauten die Fasern ab ca. 200 °C ab. Zurück blieb lediglich verkohltes Material, welches 24 % der Gesamtmasse ausmachte.

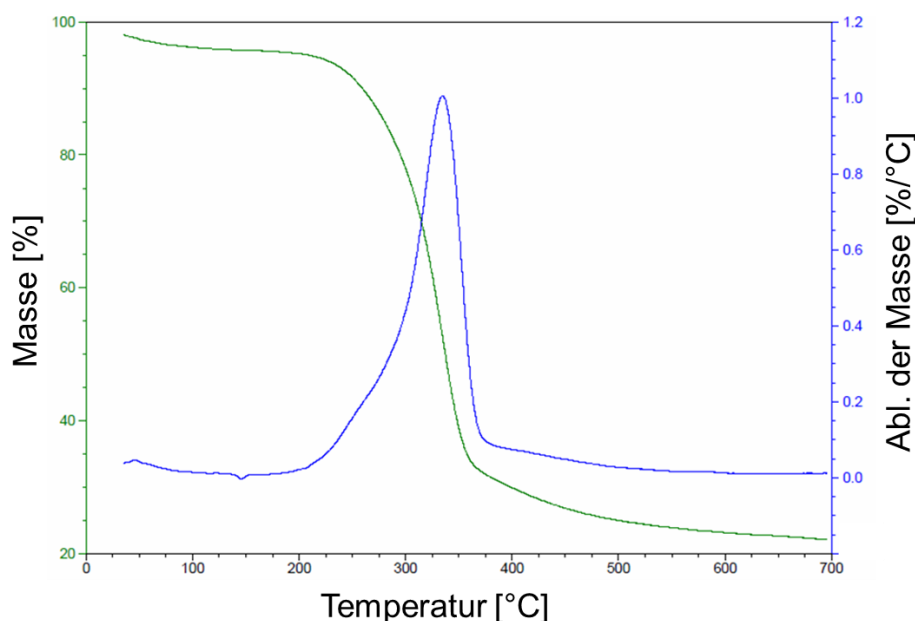


Abbildung 51: Diagramm zur thermogravimetrischen Analyse von reinen Fasern. Aufgetragen ist die Änderung der Masse mit der Temperatur (grün) sowie die Ableitung dieser Funktion nach der Temperatur (blau). Der Abbau der Fasern begann bei knapp über 200 °C und endet nach einem Schritt. Es blieben 24 % Rückstand.

Überdies wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) von reinem PMMA durchgeführt. Der Masseverlust ist in Abbildung 52 aufgetragen.

Zu sehen ist der Masseverlust des Polymers – wie aus der Literatur bekannt^[115] – in drei sichtbaren Schritten, wobei Schritt zwei und drei leicht überlappten. Bei etwa 150 °C begann der Abbau mit der Depolymerisierung von head-to-head-Anlagerungen. Der hierdurch entstehende Masseverlust wurde allerdings durch die Gewichtsabnahme von durch ungesättigte Vinylendgruppen induzierten Abbauprozessen überlagert. Der Masseverlust bei ca. 250 °C wurde ebenfalls durch den von ungesättigten Vinylendgruppen ausgehenden Abbau verursacht. Dieser überlappte mit dem dritten und überwiegenden Abbauschritt, in welchem es zur zufälligen Kettenspaltung und zur Abspaltung der Methoxycarbonylgruppen kam. Die Probe war nach der Analyse rückstandslos verdampft.

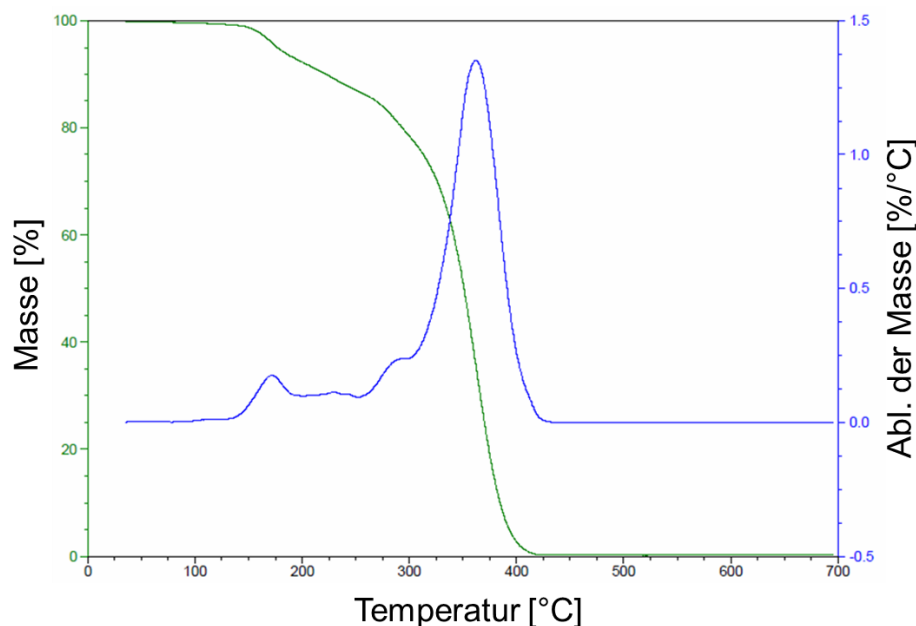


Abbildung 52: Diagramm zur thermogravimetrischen Analyse von reinem PMMA. Aufgetragen ist die Änderung der Masse mit der Temperatur (grün) sowie die Ableitung dieser Funktion nach der Temperatur (blau). Der Abbau des Polymers erfolgte in drei sichtbaren Schritten. Diese wurden durch head-to-head-Spaltungen, von ungesättigten Vinylendgruppen ausgehendem Abbau, zufällige homolytische Spaltungen und Seitenkettenabtrennung hervorgerufen. Der Verlauf der TGA glich den aus der Literatur bekannten Messergebnissen.^[115] Die Probe verbrannte hierbei rückstandslos.

Mit TGA-Messungen der gefüllten Fasern konnte ferner Polymer in den Fasern nachgewiesen werden. Die Messergebnisse für gefüllte Fasern von Typ 1 und 2 sind in Abbildung 53 und Abbildung 54 illustriert.

Es war bereits deutlich am prozentualen Rückstand zu erkennen, dass Polymer in den Proben enthalten war. Während in den bereits diskutierten Experimenten bei reinen Fasern ein Rückstand von 24 % der Anfangsmasse blieb, konnte die PMMA-Probe komplett verdampft werden. Bei den gefüllten Fasern vom Typ 1 blieben 20 %, bei jenen vom Typ 4 7,5 % der Anfangsmasse als Rückstand erhalten. Dies ließ bereits auf die ungefähren Polymeranteile schließen. Ferner ließen sich in den Diagrammen die temperaturabhängigen Gewichtsverluste der Faser bzw. dem Polymer zuordnen. Die Ableitungen der TGA-Kurven zeigten eindeutig eine Kombination der Masseverluste von reiner Faser und reinem PMMA. Die vom PMMA verursachten Masseverluste waren dabei in Relation zu denen der Faser umso intensiver, je mehr Polymer in den Fasern enthalten war. Aufgrund der Voluminösität der Fasern vom Typ 4 konnten diese weit mehr Monomer aufsaugen. Die Abbautemperaturen von PMMA variierten aufgrund unterschiedlicher Faktoren (Vorhandensein von Fasern, unterschiedliche Reaktionszeiten, Temperaturschwankungen) bzw. der daraus resultierenden Unterschiede in den PMMA-Kettenlängen leicht.

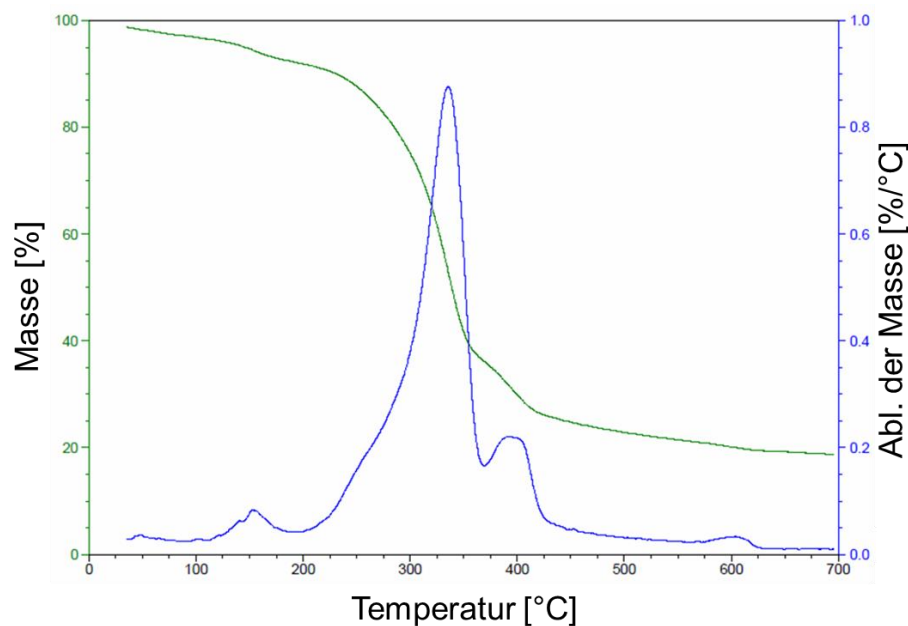


Abbildung 53: Diagramm zur thermogravimetrischen Analyse von auspolymerisierten Fasern vom Typ 1. Aufgetragen ist die Änderung der Masse mit der Temperatur (grün) sowie die Ableitung dieser Funktion nach der Temperatur (blau). Die Kurve stellte eine Kombination der Kurven aus reiner Faser und reinem PMMA dar, was zeigte, dass beide Substanzen in der Probe enthalten waren. Die leicht unterschiedliche Lage der durch PMMA verursachten Gewichtsabnahmen resultierte aus den geringfügig unterschiedlichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zur reinen Massepolymerisation (Kettenlänge). Anhand des Rückstandes und der Intensität der durch PMMA induzierten Gewichtsabnahmen konnten bereits Rückschlüsse auf den Polymergehalt gezogen werden. Der von den Fasern verursachte Masseverlust fiel hier deutlich mehr ins Gewicht, was bedeutete, dass der Polymeranteil nicht besonders hoch war. Es blieb ein Rückstand von 20 % der Ausgangsmasse.

Anstatt die Abschätzung des Polymergehaltes nur über die Menge des Rückstandes durchzuführen, konnte auch der gesamte Kurvenverlauf für die Bestimmung verwendet werden. Hierzu wurden Kombinationen der normierten Kurven von reiner Faser und reinem PMMA verwendet, um eine Kurve zu simulieren, welche von der tatsächlich gemessenen möglichst gering abwich. Hierzu wurde eine Variable α definiert, welche so gewählt werden sollte, dass die Summe der Abweichungen jedes gemessenen Punktes zur von α abhängigen Kombination der Kurven der reinen Faser und des reinen PMMA bei gleicher Temperatur minimal war. Hierzu sollte die in Gleichung 3 aufgeführte Formel verwendet werden.

$$[\text{auspolymerisierte Faser}] = \alpha * [\text{reine Faser}] + (1 - \alpha) * [\text{reines PMMA}] \quad (3)$$

Hierbei stehen die in eckige Klammern gefassten Begriffe für die jeweiligen prozentualen Rückstände der TGA-Experimente bei gleichen Temperaturen. Durch Minimierung der summierten Fehler zwischen der gemessenen und der mittels Gleichung 3 erhaltenen Kurve

wurde ein Wert für α erhalten, der die Zusammensetzung der gemessenen Fasern lieferte. Die Lösung erfolgte durch Konvergenz.

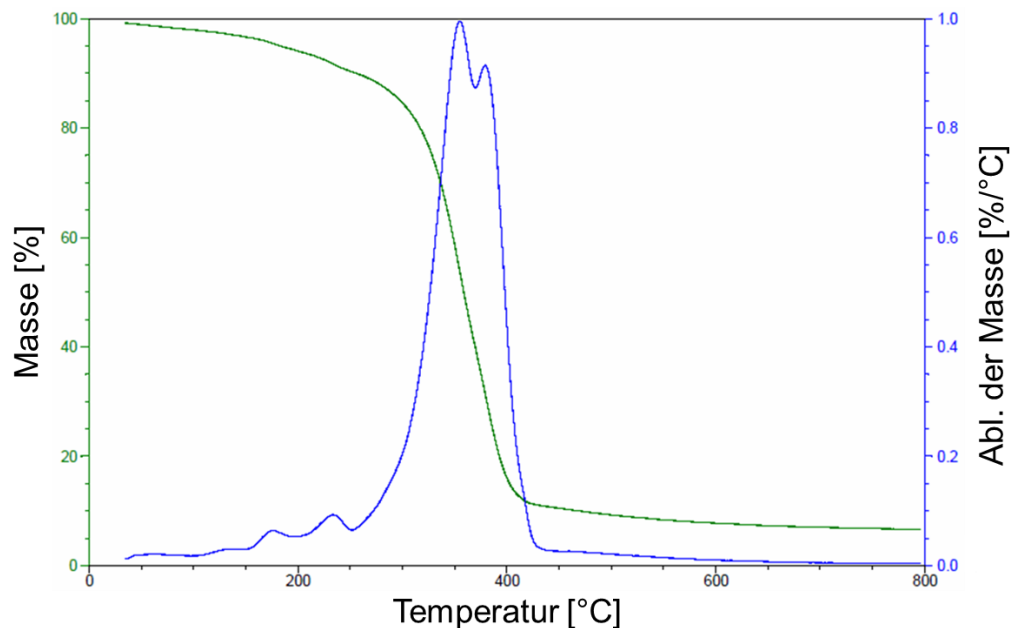


Abbildung 54: Diagramm zur thermogravimetrischen Analyse von auspolymerisierten Fasern vom Typ 4. Aufgetragen ist die Änderung der Masse mit der Temperatur (grün) sowie die Ableitung dieser Funktion nach der Temperatur (blau). Die Kurve stellte eine Kombination der Kurven aus reiner Faser und reinem PMMA dar, was zeigte, dass beide Substanzen in der Probe enthalten waren. Die leicht unterschiedliche Lage der durch PMMA verursachten Gewichtsabnahmen resultierte aus den geringfügig unterschiedlichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zur reinen Massepolymerisation (Kettenlänge). Anhand des Rückstandes und der Intensität der durch PMMA induzierten Gewichtsabnahmen konnten bereits Rückschlüsse auf den Polymergehalt gezogen werden. Der von den Fasern verursachte Masseverlust fiel hier deutlich weniger ins Gewicht als bei den auspolymerisierten Fasern vom Typ 1, was bedeutet, dass der Polymeranteil der hier vermessenen Fasern viel höher war. Es blieb ein Rückstand von 7,5 % der Ausgangsmasse.

Die Rechenoperation konnte sowohl mit den TGA-Kurven als auch mit deren (weit sensitiveren) Ableitungen durchgeführt werden, um eine Vorstellung des Fehlers zu bekommen. Die Experimente zur Auspolymerisierung wurden für jeden Fasertyp zwei Mal durchgeführt und die Produktzusammensetzung, sprich α , über die Kurven und über deren Ableitungen bestimmt. Für die Fasern vom Typ 1 wurde ein Polymergehalt von $8 \pm 2 \%$ ermittelt; in die Fasern vom Typ 4 wurde $48 \pm 4 \%$ Polymer eingelagert. Die erhaltene und die simulierte Kurve einer TGA-Messung jedes Fasertyps sind repräsentativ in Abbildung 55 und Abbildung 56 aufgetragen.

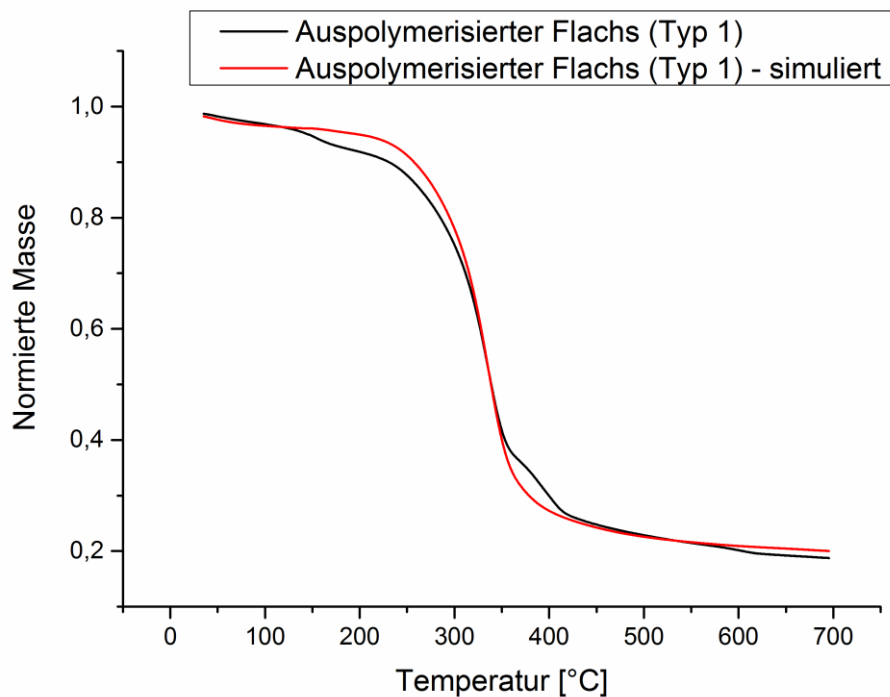


Abbildung 55: Auftragung der TGA-Kurve von auspolymerisierten Fasern des Typs 1 (schwarz) im Vergleich zur aus den TGA-Messungen von reinen Fasern und reinem PMMA nach Gleichung 3 simulierten Kurve mit dem kleinsten Abweichungsfehler (rot).

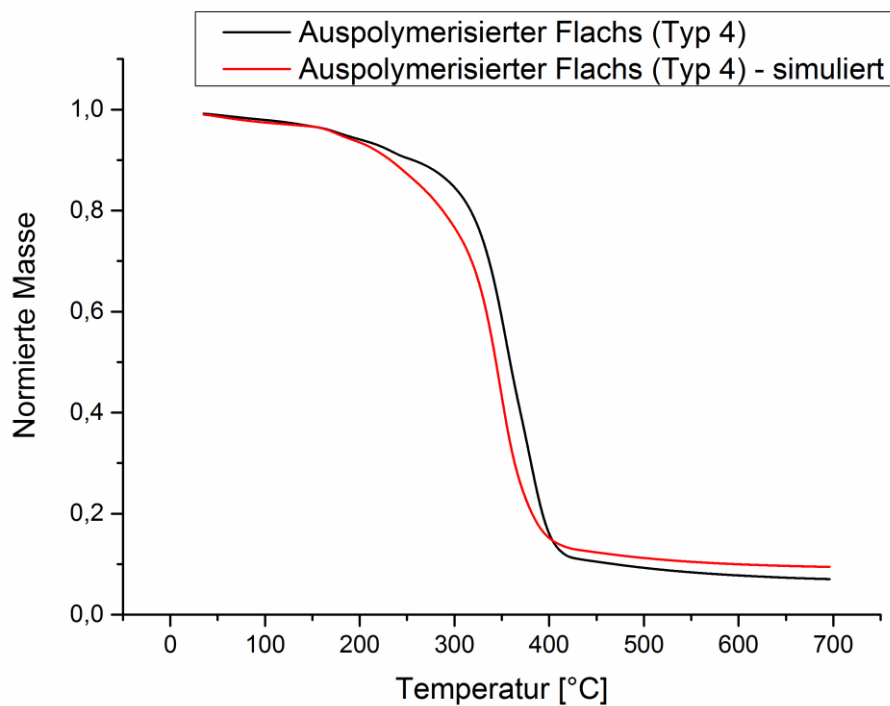


Abbildung 56: Auftragung der TGA-Kurve von auspolymerisierten Fasern des Typs 4 (schwarz) im Vergleich zur aus den TGA-Messungen von reinen Fasern und reinem PMMA nach Gleichung 3 simulierten Kurve mit dem kleinsten Abweichungsfehler (rot).

Durch Wasseraufnahmetests in feuchter Umgebung wurde schließlich die Effizienz der entwickelten Methode überprüft. Die Wasseraufnahme der hergestellten Proben wurden im Vergleich mit den jeweiligen unbehandelten Fasertypen in Abbildung 57 aufgetragen.

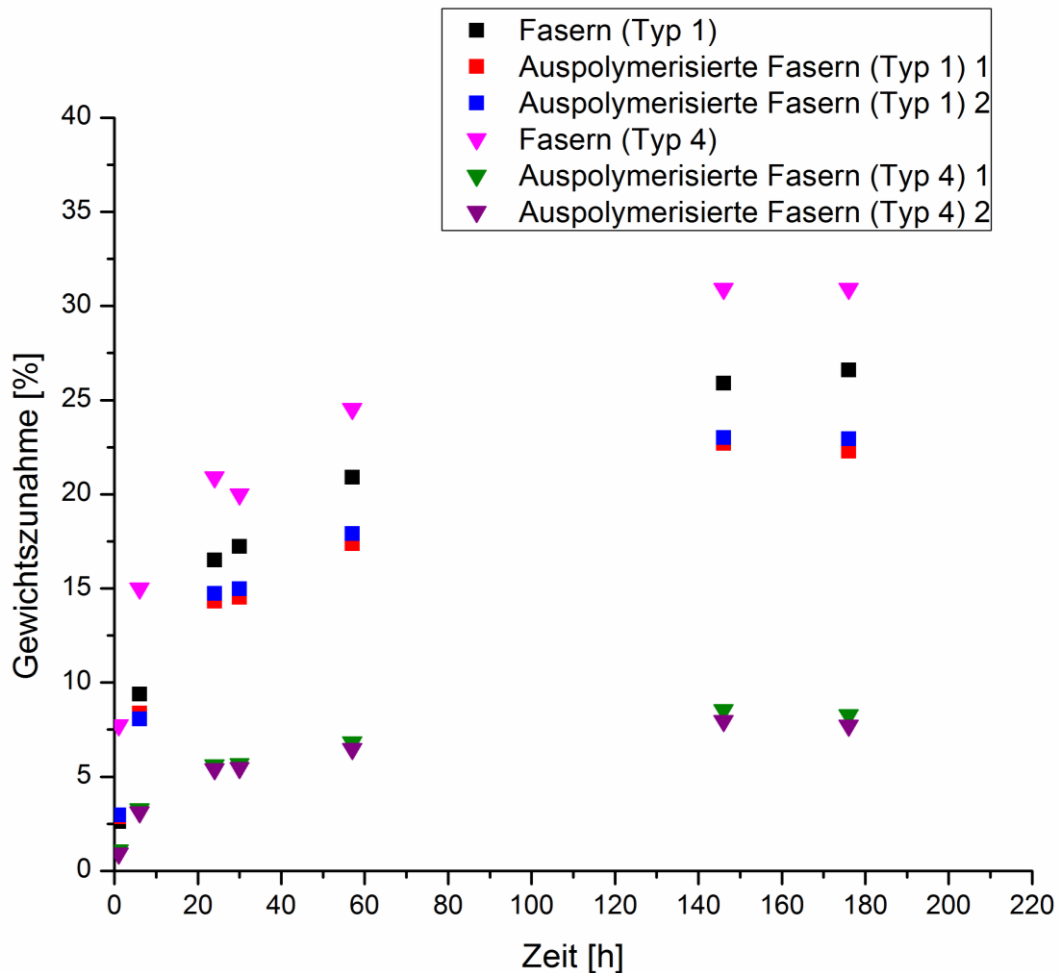


Abbildung 57: Wasseraufnahme unbehandelter Fasern von Typ 1 (Quadrate) und Typ 4 (Dreiecke) sowie auspolymerisierter Fasern beider Typen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Wasseraufnahme durch die Füllung der Kavitäten reduziert wurde. Die voluminöseren Fasern vom Typ 4 zeigten hierbei einen stärker ausgeprägten Effekt als die vom Typ 1. Die Wasseraufnahme von Typ 1-Fasern konnte von 26,5 % auf 22,5 %, die von Typ 4 Fasern von 31 % auf 8 % verringert werden. Dabei musste noch der Polymeranteil der Fasern berücksichtigt werden.

Die Wasseraufnahme der Fasern vom Typ 1 konnte durch die Einbringung des Polymers von 26,5 % auf 22,5 % des reinen Fasergewichtes erniedrigt werden; die der Fasern vom Typ 4 von 31 % auf 8 %. Dabei mussten noch die Polymeranteile berücksichtigt werden. Die Fasern vom Typ 1 bestanden zu 8 %, die vom Typ 4 zu 48 % aus PMMA. Vernachlässigt man die Wasseraufnahme des Polymers, konnte die durch die Fasern vom Typ 1 verursachte Gewichtszunahme von 26,5 % auf 24,5 % verringert werden. Die nur auf die Fasern vom Typ 4 bezogene Gewichtszunahme konnte von 31 % auf 15,5 % verringert werden.

Obschon der Gewichtsverlust an Wasser durch die Konditionierung bei beiden Fasertypen identisch war, konnten die voluminöseren Fasern vom Typ 4 hier offensichtlich weit mehr MMA aufnehmen und bis zur Polymerisation halten als die kompakten Fasern vom Typ 1. Allerdings verklebte das feine Garn dabei deutlich mehr als die Fasern vom Typ 1. In Folgeuntersuchungen gilt es nun herauszufinden, welche Eigenschaften die behandelten Fasern in Werkteilen haben. Diese waren nicht mehr Gegenstand der Arbeit und werden in naher Zukunft, im Rahmen eines Folgeprojektes, zusammen mit einem Partnerinstitut durchgeführt.

Bislang konnte gezeigt werden, dass Oberflächenmodifikationen von Flachs aufgrund der Faserzerteilung während der Verarbeitung nur bedingt erfolgreich waren; Modifizierungen des Faserinneren schienen vielversprechend.

Überträgt man die Modifizierungsreaktionen jedoch auf Lignin, erfolgt eine Derivatisierung einzelner Moleküle. Bei der Verarbeitung im Extruder oder beim Spritzguss werden daher keine neuen, unmodifizierten Kontaktflächen erzeugt, weshalb die zuvor vorgenommenen Modifizierungen in diesem Fall eher zum Erfolg führen könnten.

7.3. Modifizierung von Lignin zur Verbesserung der Mischbarkeit mit Polypropylen sowie der Flammgeschutzwirkung

Bei der Verwendung von Lignin als Flammgeschuttmittel in Polypropylencompounds spielt die Mischbarkeit und damit einhergehende gute Verteilung der Blendkomponente in der Matrix eine wichtige Rolle.^[15] Lignin weist eine polymere Struktur sowie eine Glas temperatur (T_g) zwischen 90 und 150 °C auf.^[58] Diese thermoplastischen Eigenschaften führen dazu, dass sich eine Schmelze aus Polypropylen (PP) und Lignin wie ein Polyblend verhält. Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass es möglich war, Flachs mit Hilfe seiner Hydroxylgruppen chemisch zu modifizieren. Aufgrund der Faserstruktur bzw. deren Veränderung während der Verarbeitung trugen diese Modifizierungen jedoch nicht zur Verbesserung der Mechanik von resultierenden Compounds bei. Anders sollte es sich bei Lignin zutragen. Da sich dieses bei der Verarbeitung mit PP wie eine Blendkomponente verhält, befanden sich modifizierte Bereiche in jedem Fall in der Grenzfläche. Aus diesem Grund wurde Kraft-Lignin der UPM-Kymmene Oyi AG, nach derselben Methodik wie zuvor Flachs, auf verschiedene Weisen modifiziert, um die Mischbarkeit mit PP zu verbessern und somit die limitierte Flammgeschutzwirkung zu erhöhen.^[15] Hierzu boten sich ebenfalls die zahlreichen Hydroxylgruppen als Angriffspunkte für Modifizierungen an. Selbige konnten am Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille im Rahmen des zugehörigen Projektes mit Hilfe der Argyropoulos ³¹P NMR-Methode quantifiziert werden;^[104, 116] diese Methode zur Bestimmung der reaktiven Hydroxylgruppen von Lignin ist in der Literatur viel beschrieben und für ihre präzisen und reproduzierbaren Ergebnisse bekannt.^[117-120] Außerdem konnten auf diese Weise die Monomerzusammensetzung des Lignins, wie auch die Menge an phenolischen und aliphatischen Hydroxylgruppen sowie Carbonsäuregruppen, ermittelt werden. Die durchgeführten Versuche lieferten eine Konzentration an freien Hydroxylgruppen von 6,3 mmol/g. Diese spalteten sich in 67 % phenolische und 27 % aliphatische Hydroxylgruppen sowie 6 % Carbonsäuren auf. Ferner wurden Monolignolanteile von 3 % p-Cumarylalkohol, 84 % Coniferylalkohol sowie 13 % Sinapylalkohol bestimmt. Vorversuche wurden mit unmodifiziertem Lignin in PP durchgeführt. Die mechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul; Zugfestigkeit) wurden von der Ligninzugabe unerwartet wenig beeinflusst. Der Elastizitätsmodul stieg mit der Ligninkonzentration an; der Wert für die obere Streckgrenze hingegen sank mit zunehmendem Ligninanteil leicht ab. Es wurden Compounds mit Ligninkonzentrationen von 1 %, 5 %, 10 % und 20 % untersucht. Aufgrund von Dosierungsproblemen bei Ligninanteilen von 20 % und mehr wurden alle zukünftigen Proben mit 10 % Lignin gefüllt.

Für die Compounds mit verschiedenen Ligninkonzentrationen wurde Moplen HP500N (LyondellBasell N.V.) als Matrixpolymer verwendet. Folgt man Gleichung 2, hat die Matrixviskosität einen bestimmenden Einfluss auf die Verteilung der Blendkomponente im Compound. Um nun untersuchen zu können, wie sich die jeweilige Ligninmodifizierung auf die Kompatibilität zur Matrix auswirkt, muss diese so gewählt werden, dass die Phasen im unmodifizierten Zustand deutlich unterscheidbar sind. Im Falle von Moplen HP500N kam es bereits zu einer akzeptablen Verteilung des Lignins im Compound. Mit HG 430 MO (einem PP der Borealis AG) wurde ein Matrixpolymer identifiziert, mit welchem im Compound mit unmodifiziertem Lignin deutlich zwei Phasen zu erkennen waren. Dies ist auf die unterschiedlichen Schmelzviskositäten der Materialien zurückzuführen. Während bei 230 °C bei Moplen HP500N vom Hersteller ein Schmelzflussindex von 12 g pro 10 Minuten angegeben ist, liegt selbiger laut Hersteller im Falle des HG 430 MO bei 25 g pro 10 Minuten. Abbildung 58 zeigt Fotos von ungeprüften und geprüften Teststäben aus HG 430 MO (im Folgenden PP) und unmodifiziertem Lignin. Während die Matrix transparent erschien, ließen sich Lignindomänen deutlich als dunkle Bereiche erkennen.

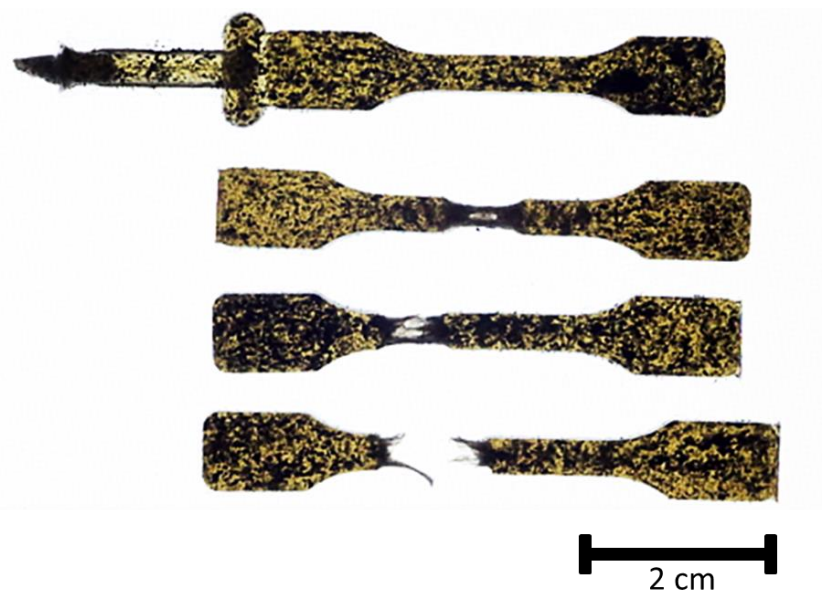


Abbildung 58: Fotografie von geprüften und ungeprüften Zugstäben aus Polypropylen und Lignin. Während das Polypropylen durchsichtig erschien, ließen sich Domänen des Lignins als dunkle Stellen erkennen.

Mit Hilfe der Fourier-Transformations-Infrarotmikroskopie (FTIR-Mikroskopie) konnten Dünnschnitte des Compounds untersucht werden. Durch Festsetzung einer für Lignin typischen Absorptionsbande konnte ein Konturplot erstellt werden, der orts aufgelöste Informationen über den Ligningehalt der abgerasterten Probenstellen lieferte. Gleichzeitig

wurde eine lichtmikroskopische Aufnahme derselben Stelle angefertigt. Die resultierenden Bilder sind in Abbildung 59 dargestellt.

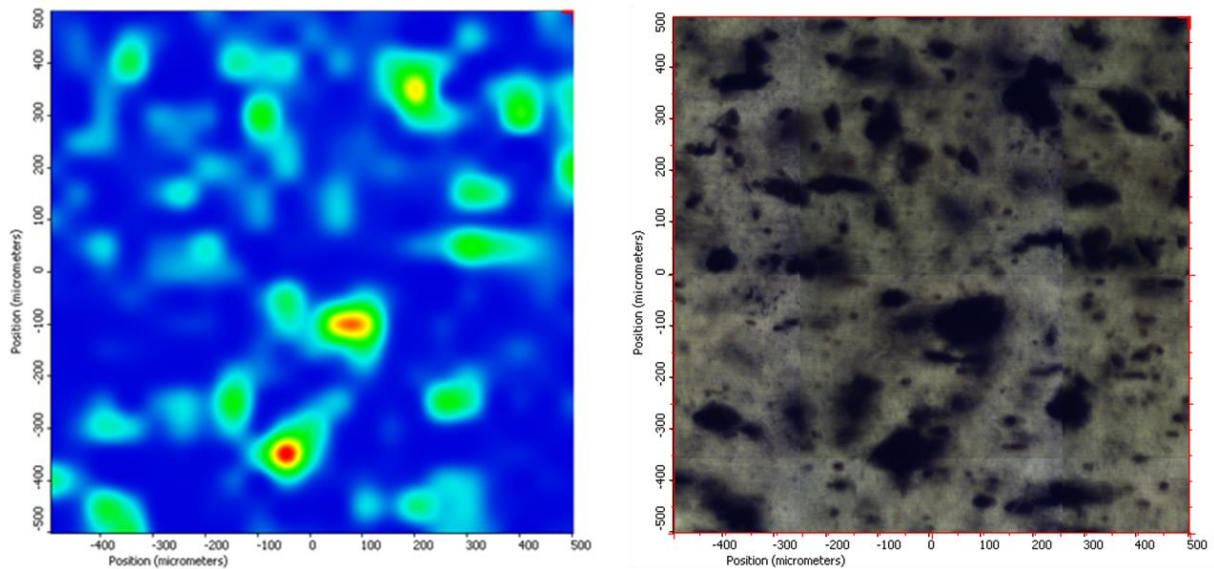


Abbildung 59: Aufnahmen des Dünnschnittes eines Compounds aus PP und Lignin mittels FTIR-Mikroskopie. Lignin konnte durch spezifische IR-Banden identifiziert und, wie im linken Bild dargestellt, von PP durch Farbcodierung unterschieden werden (Konturplot). Allerdings ließen sich die Lignindomänen auch auf der lichtmikroskopischen Aufnahme (rechts) bereits deutlich vom nahezu transparenten Matrixmaterial unterscheiden.

Lignin war im Konturplot deutlich vom Matrixpolymer (blau) zu unterscheiden. Betrachtet man die lichtmikroskopische Aufnahme (rechts), ist zu sehen, dass die im Konturplot identifizierten Ligninbereiche mit den dunklen Stellen übereinstimmten. Es schien daher auch möglich die Verteilung des Lignins alleine mittels Lichtmikroskopie zu bewerten. Abbildung 60 zeigt einen mit Hilfe eines Lichtmikroskops untersuchten Dünnschnitt ($50\text{ }\mu\text{m}$) des Compounds aus Lignin und Polypropylen.

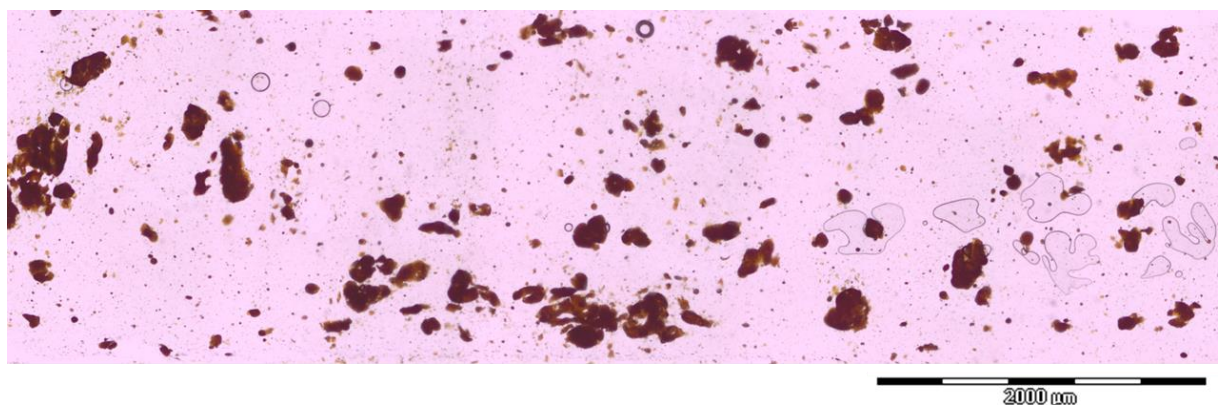


Abbildung 60: Lichtmikroskopische Aufnahme von einem Mikrotomdünnschnitt ($50\text{ }\mu\text{m}$) eines Compounds aus Lignin und Polypropylen. Lignin agglomerierte zu großen schwarz-braunen Bereichen, während die PP-Matrix nahezu transparent erschien.

Es waren deutlich große Domänen von Lignin (schwarz-braun) erkennbar. Die PP-Matrix erschien nahezu transparent.

Zur Verbesserung der Polymermischung wurden verschiedene Modifikationen an Lignin durchgeführt. Hierbei konnten aliphatische und aromatische Hydroxylgruppen derivatisiert werden. Der Reaktionserfolg konnte mittels IR-Spektrometrie überprüft werden. Dabei konnte zum einen das Verschwinden der Hydroxylbanden, zum anderen die Ausbildung bzw. Intensivierung der Carbonyl- oder Aliphatensignale verwendet werden. Die modifizierten Lignine wurden außerdem mit PP compoundingiert, in Prüfknochenform gebracht und an einer Zugprüfmaschine vermessen. Der Ligninanteil wurde aufgrund von Dosierungslimitierungen auf 10 % festgesetzt. Wie zuvor, wurden Referenzen aus reinem PP, aus PP und unmodifiziertem Lignin sowie aus PP, unmodifiziertem Lignin und kommerziellem Haftvermittler hergestellt. Diese wurden in Zug-Dehnungs-Experimenten vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 61 aufgeführt.

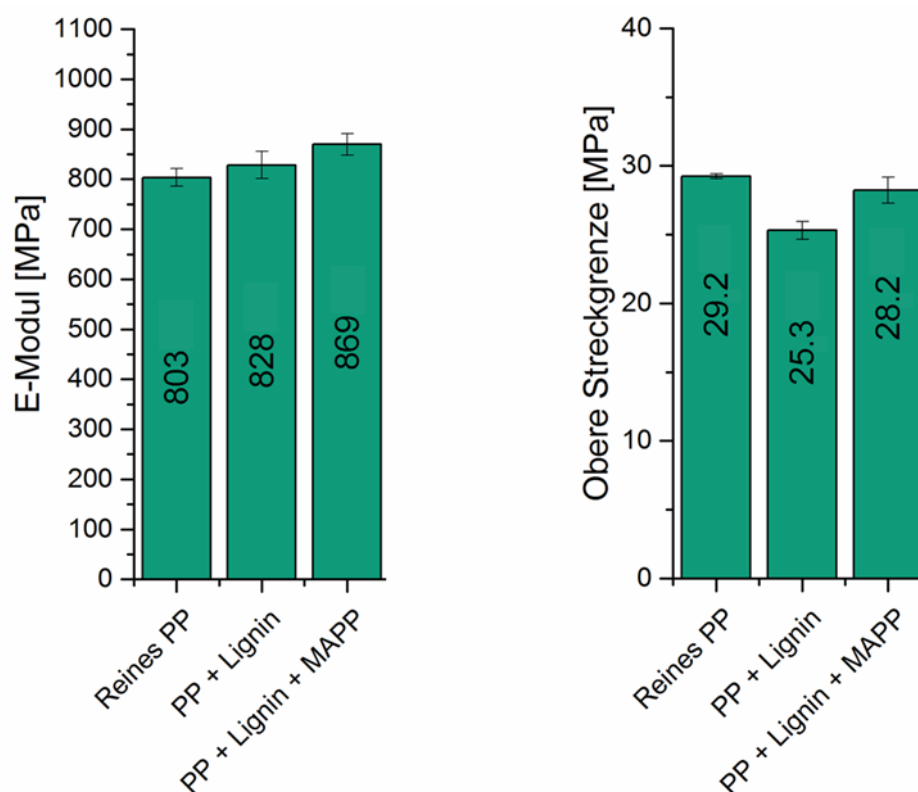


Abbildung 61: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Prüfstäben aus PP, PP und Lignin sowie PP und Lignin unter Zugabe von MAPP.

Die Referenz aus reinem PP erzielte hierbei ein E-Modul von 803 MPa und eine Streckspannung von 29,2 MPa. Der Compound mit unmodifiziertem Lignin wies einen E-Modul von 828 MPa sowie eine obere Streckgrenze von 25,3 MPa auf. Der Abfall der Streckspannung ist – wie zuvor – auf eine schlechte Verträglichkeit der Komponenten

zurückzuführen. Im Falle des Compounds mit unmodifiziertem Lignin und kommerziellem Haftvermittler betrug der E-Modul 869 MPa; die obere Streckgrenze wurde bei 28,2 MPa erreicht. Die Erhöhung der mechanischen Kennwerte wird durch die Haftvermittlung der Komponenten bewirkt. Das aufgepfropfte MAPP verschlaft mit der Matrix, wodurch das Lignin in selbiger verankert wird. Aufgrund der besseren Kompatibilität kommt es außerdem zur besseren Verteilung des Lignins. Eine Aggregatbildung bleibt nun aus.

Hydrophobierung mit niedermolekularen Anhydriden

Zur Hydrophobierung kamen vorerst vergleichsweise niedermolekulare Säureanhydride wie Essigsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid (PA), Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid zum Einsatz. Für die Modifizierung mit Essigsäureanhydrid wurden die Komponenten in 1,4-Dioxan mit 1-Methylimidazol als Katalysator unter Stickstoff für 22 Stunden auf 50 °C erhitzt. Anschließend wurde mit Diethylether gequench, das Lignin abfiltriert, in mehreren Schritten gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Modifizierungen mit Methacrylsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid erfolgten analog. Die Umsetzungen mit Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid wurden in Aceton bei 60 °C für 7 Stunden durchgeführt. Nach dem Waschen wurden die modifizierten Lignine – wie zuvor – bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Abbildung 62 zeigt beispielhaft die IR-Spektren von mit Essigsäureanhydrid modifiziertem (rot) sowie mit PA modifiziertem (blau) im Vergleich zu unmodifiziertem Lignin (schwarz). Die umgesetzten Produkte wiesen keine Hydroxylbande mehr bei 3394 cm⁻¹ auf. Bei 1761 bzw. 1756 cm⁻¹ tauchte bei den modifizierten Ligninen eine deutliche Carbonylbande auf, welche den Reaktionserfolg bestätigte.^[105]

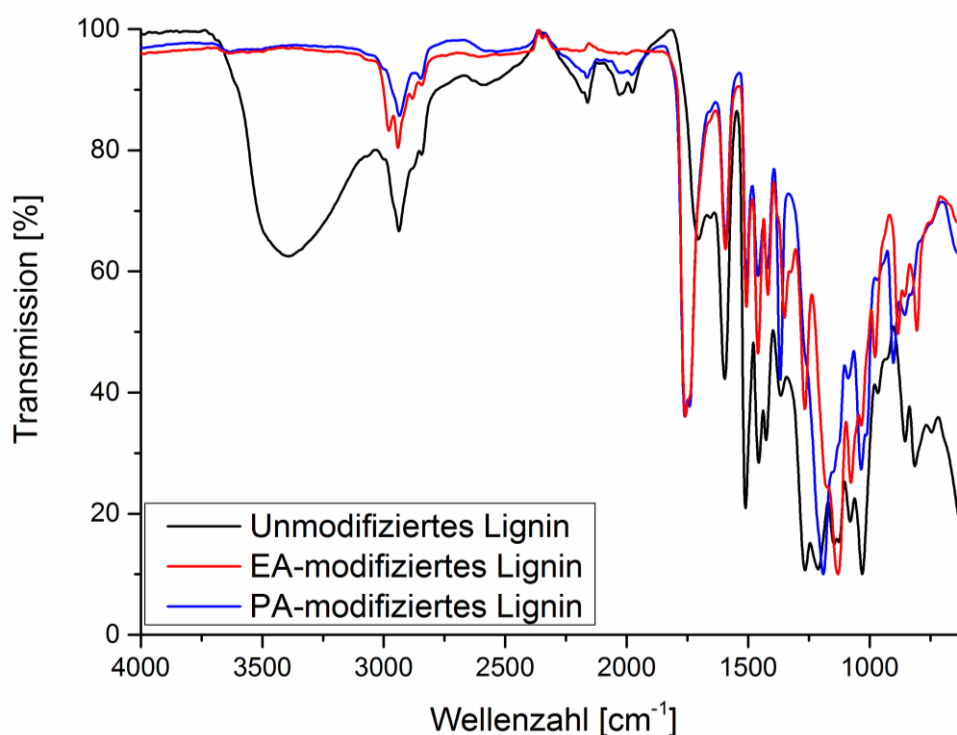


Abbildung 62: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz), mit Essigsäureanhydrid modifiziertem Lignin (rot) und mit PA modifiziertem Lignin (blau). Die Bildung der gewünschten Produkte konnte durch das Verschwinden der Hydroxylbande sowie die Ausbildung der Esterbanden bei 1761 bzw. 1756 cm^{-1} bestätigt werden.^[105]

Der Elastizitätsmodul des Compounds mit Essigsäureanhydrid-modifiziertem Lignin wurde zu 778 MPa bestimmt. Die entsprechende Streckspannung betrug 25,6 MPa. Im Falle des PA-Compounds wurde ein E-Modul von 803 MPa sowie eine Streckspannung von 28 MPa ermittelt. Für die übrigen Modifikationen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Die modifizierten Lignine wiesen in jedem Fall keine oder weitaus weniger intensive Hydroxylbanden als zuvor auf. Das mit Methacrylsäureanhydrid modifizierte Lignin zeigte eine deutliche Esterbande bei 1739 cm^{-1} . Der resultierende Compound mit PP wies einen E-Modul von 806 MPa und eine Streckspannung von 26,4 MPa auf. Das Maleinsäureanhydrid-modifizierte Lignin zeigte im IR-Spektrum eine deutliche Esterschwingung bei 1775 cm^{-1} . Der zugehörige Compound wies einen E-Modul von 774 MPa auf; die obere Streckgrenze wurde zu 24,9 MPa bestimmt. Das mit Bernsteinsäureanhydrid modifizierte Lignin zeigte im IR-Spektrum eine deutliche Esterbande bei 1670 cm^{-1} . Der E-Modul des resultierenden Compounds betrug 802 MPa. Die obere Streckgrenze des Compounds wurde bei 25,2 MPa erreicht. Die Ergebnisse sind zur Einsicht in Abbildung 63 und Abbildung 64 dargestellt. Offensichtlich ist, dass die Modifizierungen keinen erheblichen Einfluss auf die ermittelten

mechanischen Kennwerte zu haben schienen. Einzig die obere Streckgrenze des Compounds mit Propionsäureanhydrid zeichnete sich deutlich von den übrigen Ergebnissen ab.

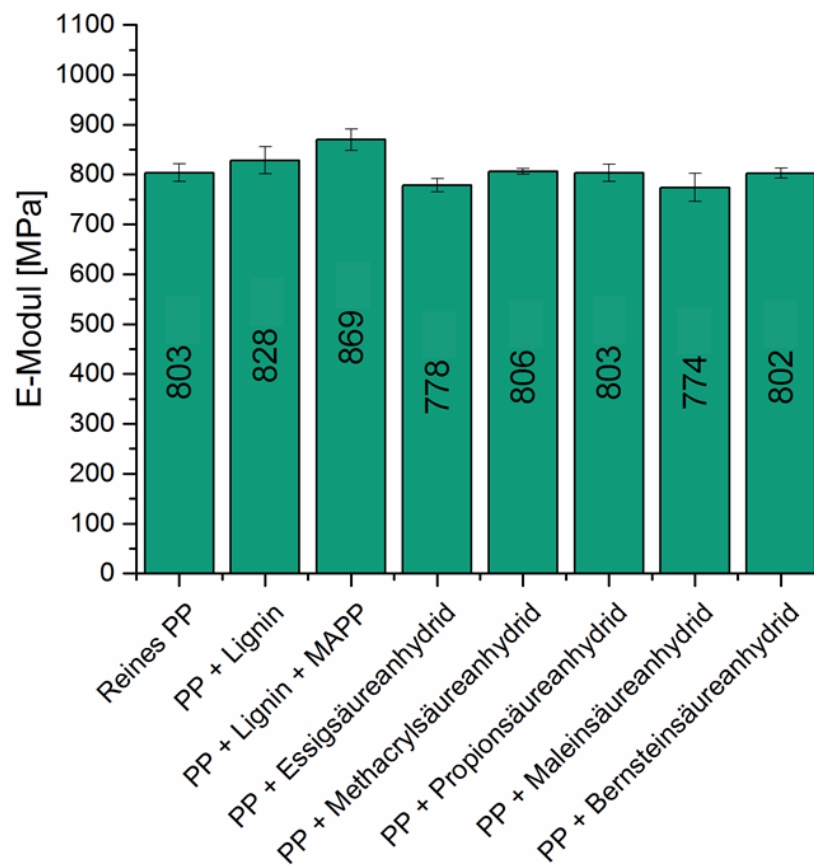


Abbildung 63: Balkendiagramme der E-Moduln von gewählten Standards im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und verschiedenen mit Säureanhydriden modifizierten Ligninen.

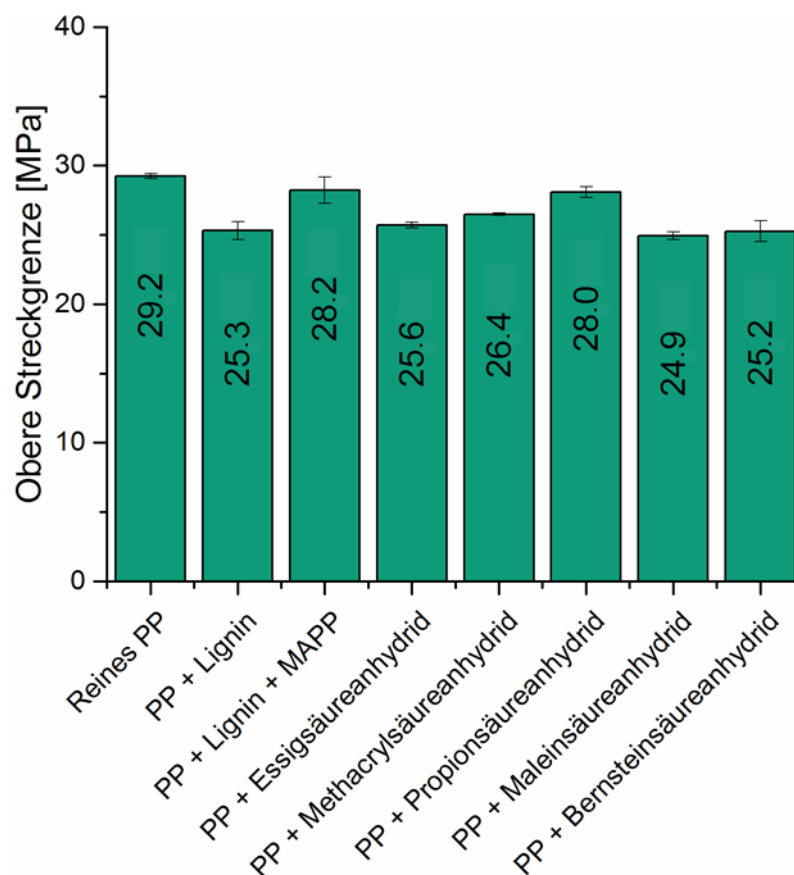


Abbildung 64: Balkendiagramme der oberen Streckgrenzen von gewählten Standards im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und verschiedenen mit Säureanhydriden modifizierten Ligninen.

Aufbringung längerer Alkylketten

Da es sich bei Ligninmodifikationen, anders als beim Flachs, nicht um Oberflächenmodifikationen handelt, sondern alle Moleküle modifiziert werden sollen, könnte nun auch die Umsetzung mit längeren Alkylketten zielführend sein. Um dies zu testen, wurde das bereits zuvor verwendete Palmitinsäurechlorid sowie, in der Literatur für diese Verwendung bereits beschriebenes, Dodecylbromid^[121] ausgewählt. Die Modifizierung mit Palmitinsäurechlorid wurde in Pyridin bei 70 °C für 2 Stunden durchgeführt und das Lignin, nach dem Fällern, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Umsetzung mit Dodecylbromid erfolgte in Isopropanol im Alkalischen über 24 Stunden bei 80 °C. Der aufgereinigte Feststoff wurde ferner bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In beiden Fällen wurde eine Intensivierung der Signale im Aliphatenbereich festgestellt. Das IR-Spektrum des mit Palmitinsäurechlorid modifizierten Lignins zeigte eine Intensivierung der Banden bei 2918 und 2849 cm^{-1} . Ein IR-Spektrum von unmodifiziertem Lignin im Vergleich zu Dodecylbromid-modifiziertem Lignin ist in Abbildung 65 dargestellt. Die Intensivierung der Banden im Aliphatenbereich (2923 und 2852 cm^{-1}) zeigte auch hier den Reaktionserfolg deutlich an.

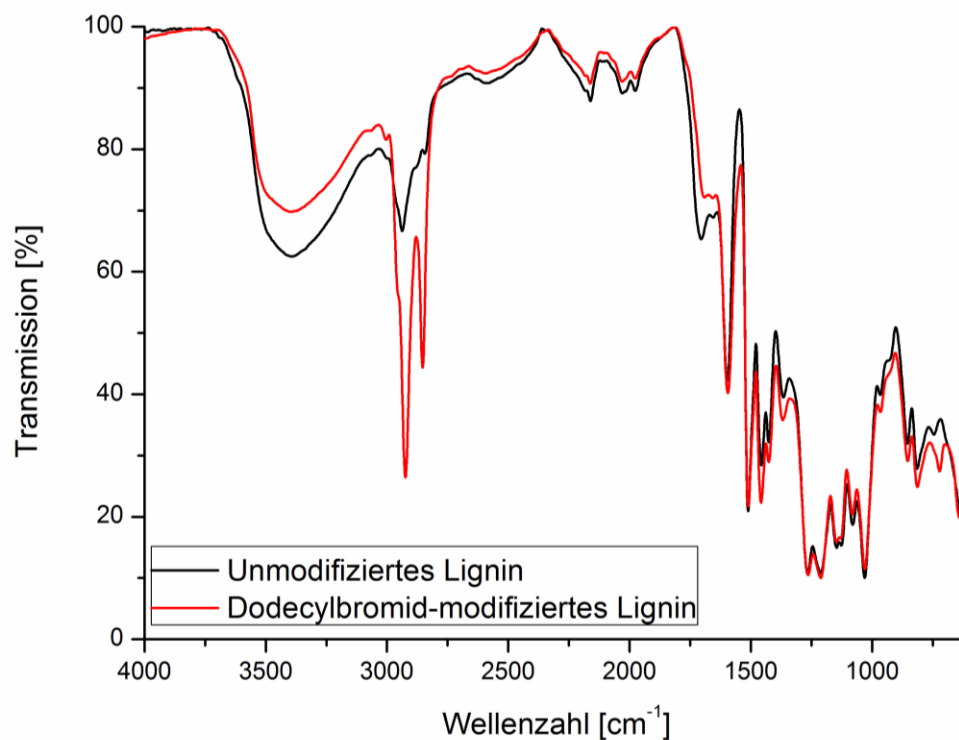


Abbildung 65: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz) und Dodecylbromid-modifiziertem Lignin (rot). Die Bildung des gewünschten Produktes konnte anhand der deutlichen Intensivierung der Banden bei 2923 und 2852 cm⁻¹ bestätigt werden.^[105]

Anhand des Compounds aus mit Palmitinsäurechlorid modifiziertem Lignin und PP wurde ein E-Modul von 781 MPa und eine Streckspannung von 25,5 MPa ermittelt. Der E-Modul des Compounds mit Dodecylbromid-modifiziertem Lignin lag bei 829 MPa; die obere Streckgrenze wurde zu 26,9 MPa bestimmt. Die Ergebnisse sind, im Vergleich mit den Standards, in Abbildung 66 aufgeführt. Auch diese Modifizierungen schienen die mechanischen Eigenschaften des Compounds, im Vergleich zu dem mit unmodifiziertem Lignin, nur unwesentlich zu beeinflussen. Zwar zeigte die obere Streckgrenze des Compounds mit Dodecylbromid-modifizierten Fasern im Mittel eine leichte Zunahme, allerdings wurden hierbei auch die Fehlergrenzen deutlich breiter.

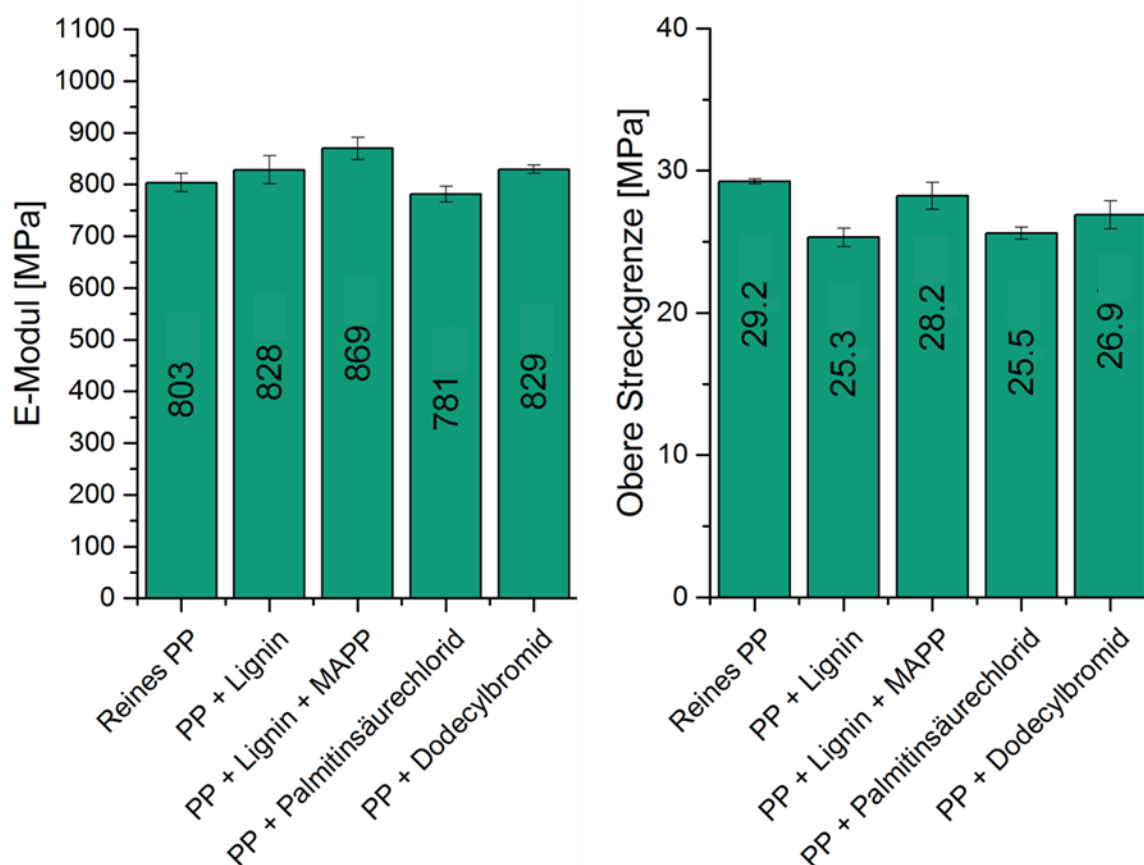


Abbildung 66: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von ausgewählten Standards im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Palmitinsäurechlorid- bzw. PP und Dodecylbromid-modifiziertem Lignin.

Modifizierung der Aromatischen Hydroxylgruppen

Aufgrund der zu Anfang bestimmten hohen Anzahl an aromatischen Hydroxylgruppen wurden überdies Modifikationen getestet, welche gezielt mit solchen Hydroxylgruppen reagieren. Hierzu wurden bereits in der Literatur beschriebene Modifizierungen mit Dimethylsulfat und Methyljodid durchgeführt.^[122] Hierdurch soll es zur Methylierung der aromatischen Hydroxylgruppen kommen. Die Umsetzung mit Dimethylsulfat wurde in wässriger Natronlauge für 2 Stunden bei 80 °C durchgeführt. Das Lignin wurde anschließend durch Ansäuern gefällt und nach dem Waschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Modifizierung mit Methyljodid wurde über 20 Stunden bei Raumtemperatur in DMF durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur zuvor beschriebenen Reaktion. Im IR-Spektrum konnte festgestellt werden, dass die Banden im Aliphatenbereich deutlich an Schärfe zunahmen. Aufgrund der kurzen Kettenlänge war die Zunahme der Intensität nicht mit dem zuvor diskutierten Spektrum vergleichbar. Das IR-Spektrum von mit Dimethylsulfat modifiziertem Lignin kann in Abbildung 67 eingesehen werden. Die Banden bei 2934 und 2836 cm^{-1} wurden durch die Modifikation deutlich schärfer.^[105] Zudem zeigte sich ein immenser Rückgang der Wasser- bzw. Hydroxylbande. Im Falle der Modifizierung mit

Methyliodid konnte der gleiche Effekt an den Banden bei 2934 und 2844 cm^{-1} beobachtet werden. Auch hier konnte eine deutliche Minderung der Intensität der Wasser- bzw. Hydroxylbande verzeichnet werden, was andeutet, dass das modifizierte Lignin deutlich hydrophober war.

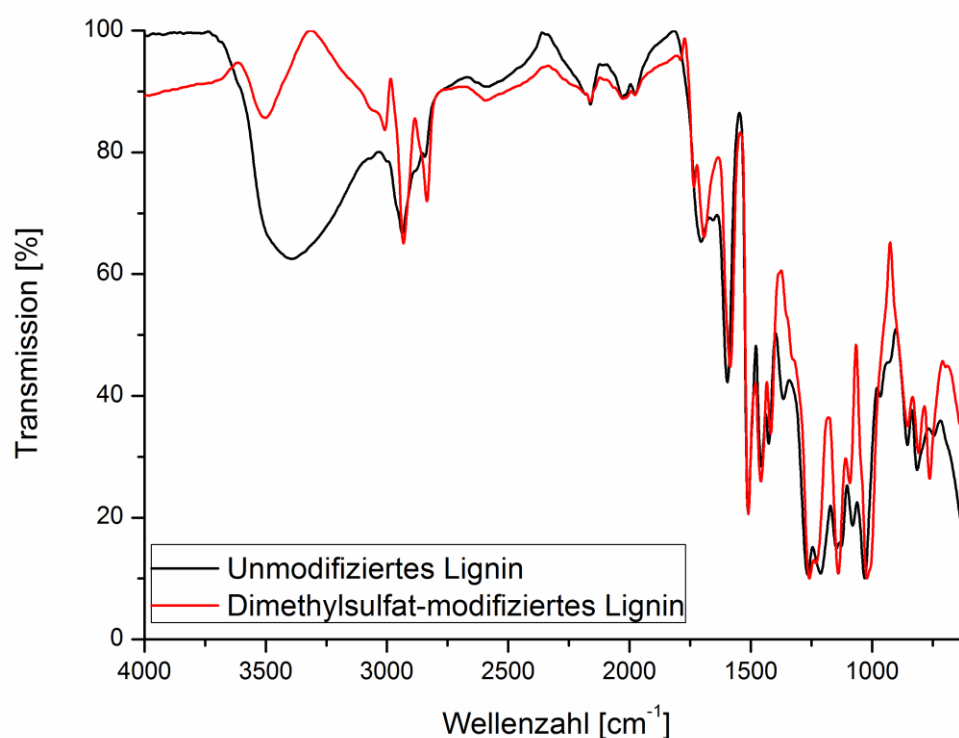


Abbildung 67: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz) und Dimethylsulfat-modifiziertem Lignin (rot). Die Bildung des gewünschten Produktes konnte anhand der Banden im Schwingungsbereich der Aliphaten bei 2934 und 2836 cm^{-1} bestätigt werden.^[105] Aufgrund der kurzen Kettenlänge der eingebrachten Gruppen erschienen die Banden nur wenig intensiver als bei unmodifiziertem Lignin, nahmen aber deutlich an Signalschärfe zu.

Der E-Modul des mit dem Dimethylsulfat-modifizierten Lignin hergestellten Compounds betrug 836 MPa. Die obere Streckgrenze lag bei 25,8 MPa. Der E-Modul des mit Methyliodid-modifiziertem Lignin hergestellten Compounds lag bei 877 MPa; die obere Streckgrenze befand sich bei 25,2 MPa. Während sich die Werte der oberen Streckgrenzen durch die Modifizierungen nicht sonderlich veränderten, kam es bei der Bestimmung des E-Moduls des Compounds mit Methyliodid-modifiziertem Lignin zu einer leichten Verbesserung. Jedoch war auch diese nicht sonderlich signifikant. Die Werte sind im Vergleich mit den Referenzproben in Abbildung 68 aufgeführt.

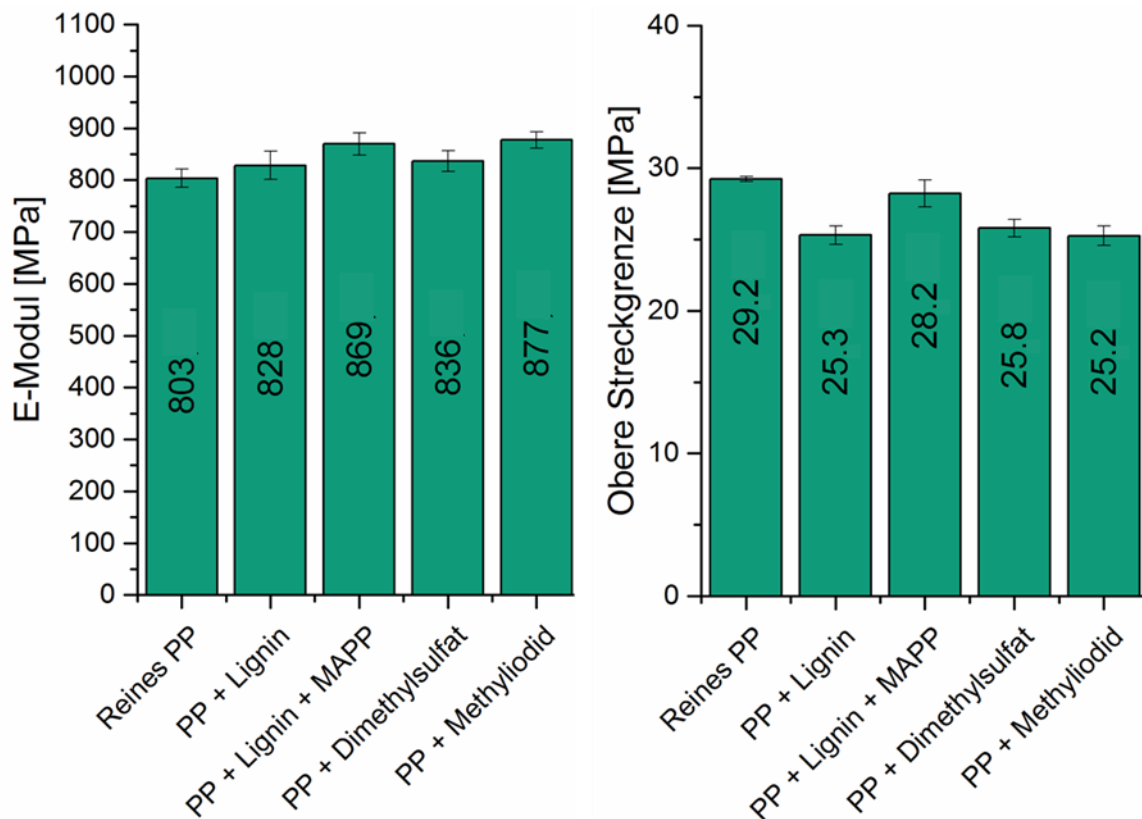


Abbildung 68: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von ausgewählten Standards im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Dimethylsulfat- bzw. PP und Methyliodid-modifiziertem Lignin.

Zusammenfassung der Ergebnisse zur Mechanik

Die mechanischen Kennwerte der Compounds können nun erneut im Vergleich betrachtet werden. Eine Übersicht bietet Abbildung 69. Das Ersetzen von 10 % der Matrix mit Lignin führte zu einem leichten Anstieg des E-Moduls. Das Ersetzen von weiteren 5 % des PP mit Maleinsäureanhydrid gepfropftem PP (Licocene® 7452 der Clariant AG) führte zu einem weiteren leichten Anstieg des Elastizitätsmoduls auf ca. 870 MPa. Die übrigen Modifikationen des Lignins hatten in den meisten Fällen keinen verbesserten Elastizitätsmodul zur Folge. Einzig die Modifikationen mit Dodecylbromid, Dimethylsulfat und Methyliodid brachten minimale Verbesserungen im Vergleich zum Compound mit unmodifiziertem Lignin hervor.

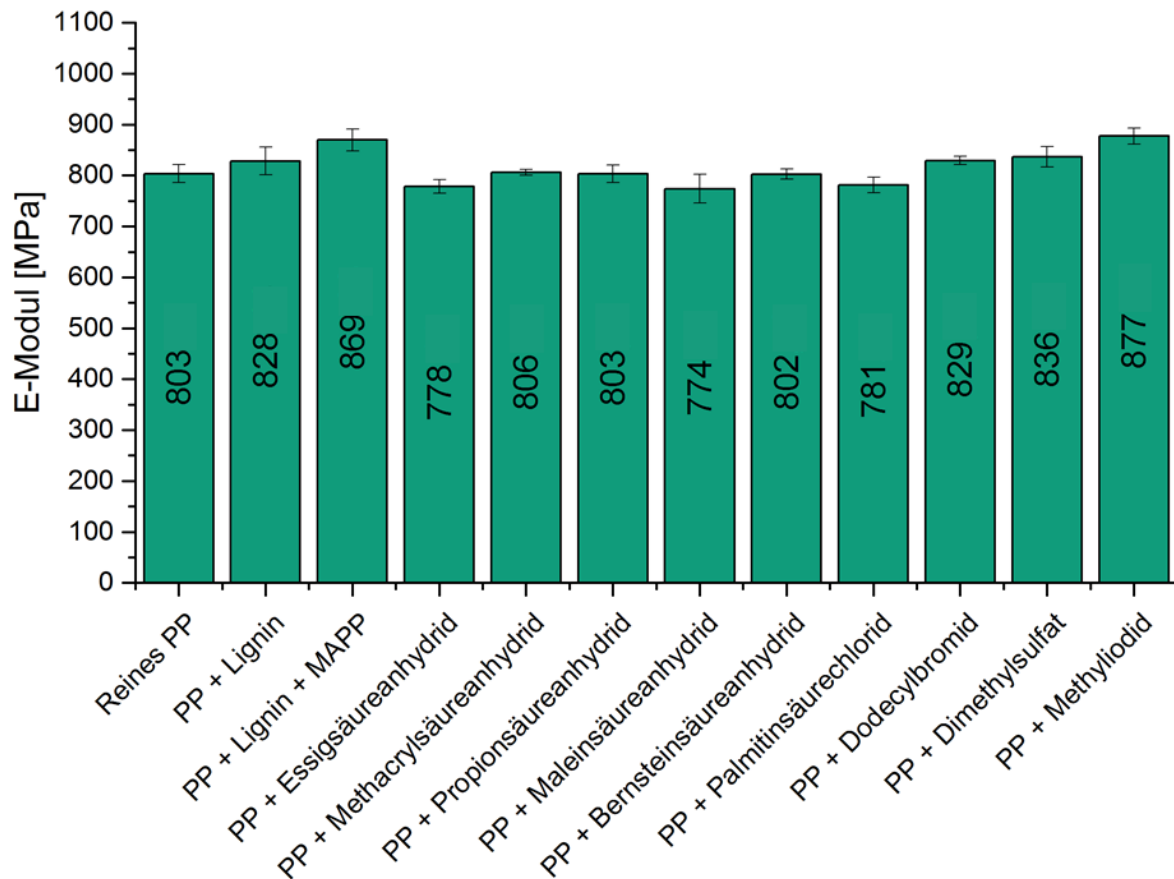


Abbildung 69: Grafik zum Vergleich der ermittelten Elastizitätsmoduln von hergestellten Compounds aus (modifiziertem) Lignin und PP. Im Compound mit Lignin stieg der E-Modul im Vergleich zu reinem PP leicht an. Durch den Einsatz von MAPP stieg der Elastizitätsmodul des Compounds erneut leicht an. Die Modifikationen des Lignins führten in den meisten Fällen nicht zu Verbesserungen des Elastizitätsmodul. Einzig bei Dodecylbromid-, Dimethylsulfat- und Methyljodid-modifiziertem Lignin zeigten sich im Mittel minimale Verbesserungen im Vergleich zum Compound mit unmodifiziertem Lignin.

Führt man selbigen Vergleich mit den Werten für die oberen Streckgrenzen durch (Abbildung 70), ist zu erkennen, dass die Prüfstäbe aus reinem PP die höchsten Zugfestigkeiten aufwiesen. Im Compound mit 10 % Lignin wurden im Mittel mehr als 13 % an Zugfestigkeit eingebüßt. Durch die Verwendung von MAPP stieg der mittlere Wert für die obere Streckgrenze wieder auf 28,2 MPa. Im Vergleich zum Compound mit unmodifiziertem Lignin wiesen die Compounds mit modifiziertem Lignin in den meisten Fällen keine großen Abweichungen auf. Alleine der Compound aus mit PA modifiziertem Lignin stach unter Betrachtung der Fehlergrenzen leicht heraus.

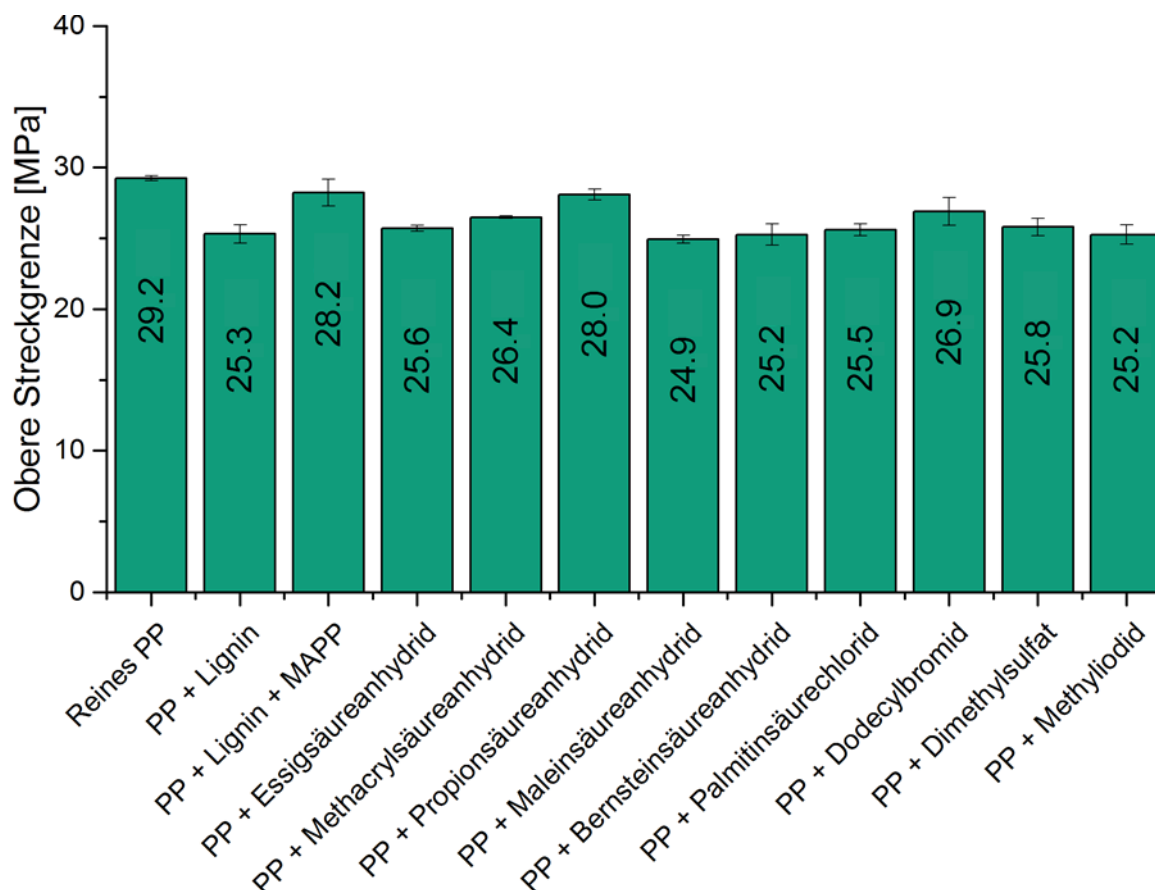


Abbildung 70: Grafik zum Vergleich der ermittelten oberen Streckgrenzen von hergestellten Compounds aus (modifiziertem) Lignin und PP. Die Prüfstäbe aus reinem PP wiesen dabei die höchsten Zugfestigkeiten auf. Durch das Ersetzen von 10 % des Matrixpolymers mit Lignin fiel die mittlere Zugfestigkeit auf 25,3 MPa ab. Durch Zugabe des kommerziellen Haftvermittlers stieg der Wert für die obere Streckgrenze im Mittel auf 28,2 MPa an. Die Compounds mit modifiziertem Lignin wichen hinsichtlich der Zugfestigkeit in den meisten Fällen nur unwesentlich vom unmodifizierten Lignin ab. Einzig der Compound mit PA-modifiziertem Lignin führte mit 28 MPa zu einem signifikanten Anstieg der mittleren Zugfestigkeit im Vergleich zum Compound mit unmodifiziertem Lignin.

Zusammenfassend kann nun festgehalten werden, dass die Compoundierung von PP und Lignin eine Erhöhung der Steifigkeit im Vergleich zum reinen PP bewirkte. Ferner folgte eine Erniedrigung der Streckgrenze. Durch die Phasenvermittlung wurde der E-Modul weiter erhöht; der Abfall der Streckgrenze im Vergleich zu reinem PP war nur noch minimal. Auch einige Modifizierungen führten aufgrund der Phasenanbindung zum gleichen Trend. Wie sich selbige auf die Morphologie auswirkten ist im Folgenden geschildert. Vermutlich wären die Ergebnisse bei höheren Ligninanteilen deutlicher ausgefallen. Dies zu realisieren war jedoch aufgrund der erwähnten Dosierproblematik nicht möglich.

Untersuchung der Morphologie von Compounds aus PP und Lignin

Neben der mechanischen Vermessung der Compounds wurden außerdem Dünnschnitte (50 μm) der Prüfknochen angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Dabei ließen sich Parallelen zu den Ergebnissen der mechanischen Prüfungen ziehen. Eben die Compounds mit

den besten mittleren Zugfestigkeiten wiesen im Lichtmikroskop die feinsten Verteilungen auf. In Abbildung 71 sind zum Vergleich Dünnschnitte der Compounds von PP mit unmodifiziertem und mit PA-modifiziertem Lignin sowie mit unmodifiziertem Lignin und Haftvermittler aufgeführt.

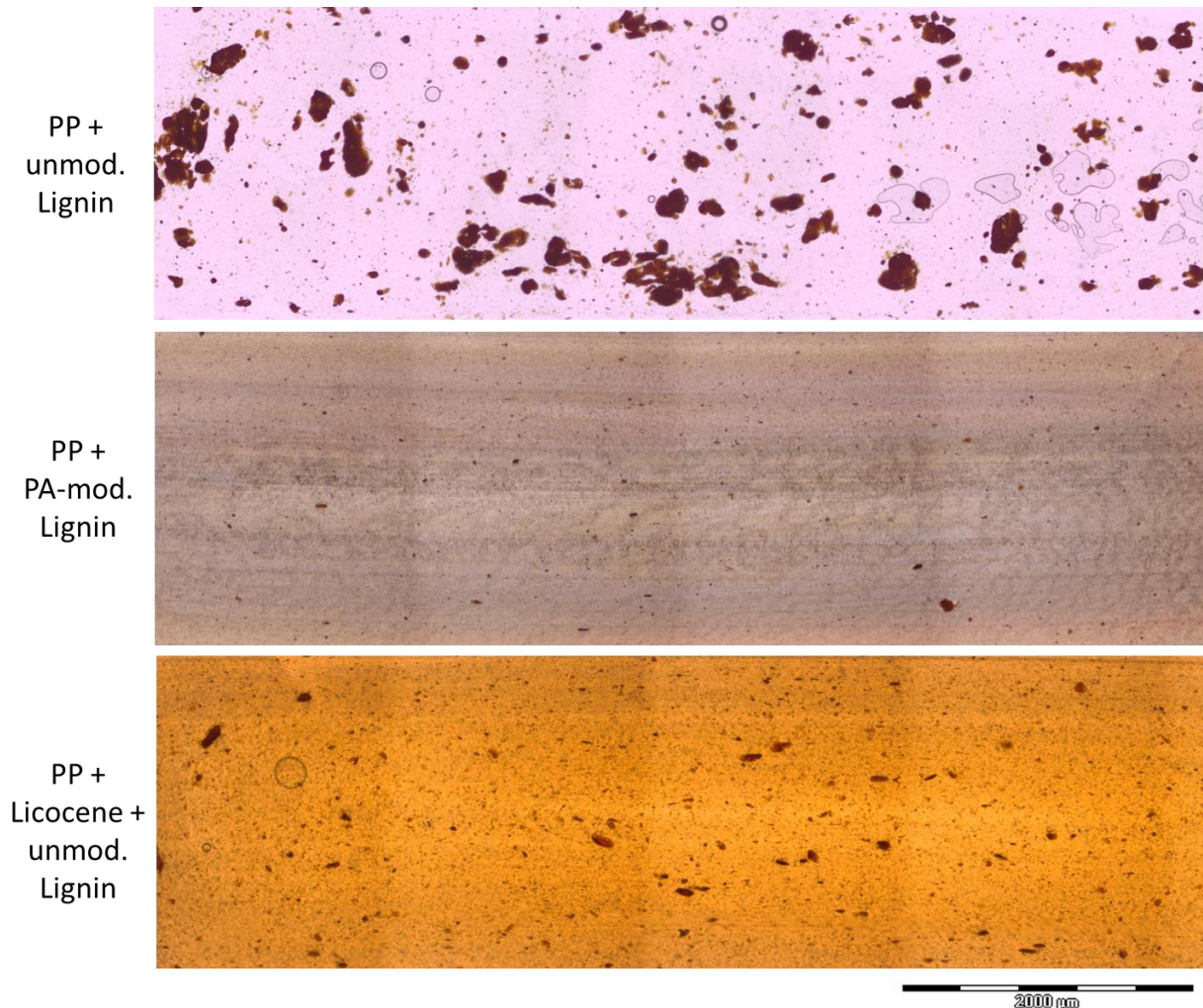


Abbildung 71: Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen von Dünnschnitten verschiedener Lignincompounds: Compound aus PP und unmodifiziertem Lignin (oben); Compound aus PP und PA-modifiziertem Lignin (mittig) sowie Compound aus PP, unmodifiziertem Lignin und MAPP (unten). Es war eindeutig zu erkennen, dass die Domänen im mittleren und unteren Bild deutlich kleiner waren als beim Compound mit unmodifiziertem Lignin. Dies deutete auf eine bessere Mischbarkeit des Lignins mit der Matrix hin. Zudem erschien die Matrix im mittleren Bild nicht mehr transparent, sondern durch die gute Verteilung des Lignins bräunlich. Im Falle des unteren Bildes spielte die gelbe Farbe des Haftvermittlergranulates eine Rolle in der Färbung.

Es war direkt ersichtlich, dass die im Compound mit unmodifiziertem Lignin sichtbaren großen Domänen im Compound des mit PA behandelten Lignins nicht mehr vorhanden waren. In der lichtmikroskopischen Aufnahme des Dünnschnittes vom Compound mit PA modifiziertem Lignin erschien die Matrix aufgrund der guten Verteilung nicht mehr transparent. Es waren nur noch vereinzelte und weitaus kleinere Lignindomänen als zuvor

erkennbar. Ähnlich verhielt es sich beim Compound mit kommerziellem Haftvermittler. Die Lignindomänen wurden deutlich kleiner als beim Compound mit unmodifiziertem Lignin, was darauf hinweist, dass die Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten durch die Modifizierung deutlich erniedrigt wurde. Die Färbung war auf die gelbe Farbe des Haftvermittlers zurückzuführen; die Matrix wirkte allerdings – anders als bei der zuvor beschriebenen Aufnahme – transparent. Hier besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des eingesetzten Lignins mit den Maleinsäureanhydridgruppen des MAPP reagierte und dann gelöst in der Matrix vorlag. Die Bilder konnten ferner mit Hilfe einer Software grafisch ausgewertet werden. Dabei wurden Domänen detektiert und nach Größe (mittlerer Durchmesser) eingeteilt. Die gesetzten Größenklassen sowie die zugeordneten Farben können in Tabelle 1 eingesehen werden. Lignindomänen, die kleiner als 20 Pixel – das entspricht etwa einem Durchmesser von $5\text{ }\mu\text{m}$ – waren, wurden dabei nicht mehr detektiert. Die farbig codierten lichtmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 72 dargestellt.

Tabelle 1: Gesetzte Klassen für die schwellenwertbezogene Partikelanalyse und selbigen Klassen zugeordnete Farben.

Mittlerer Domänendurchmesser [μm]	Farbcodierung
5-10	rot
10-20	grün
20-50	blau
50-100	gelb
100-200	cyan
200-300	magenta
300-400	oliv
400-500	dunkelgrün

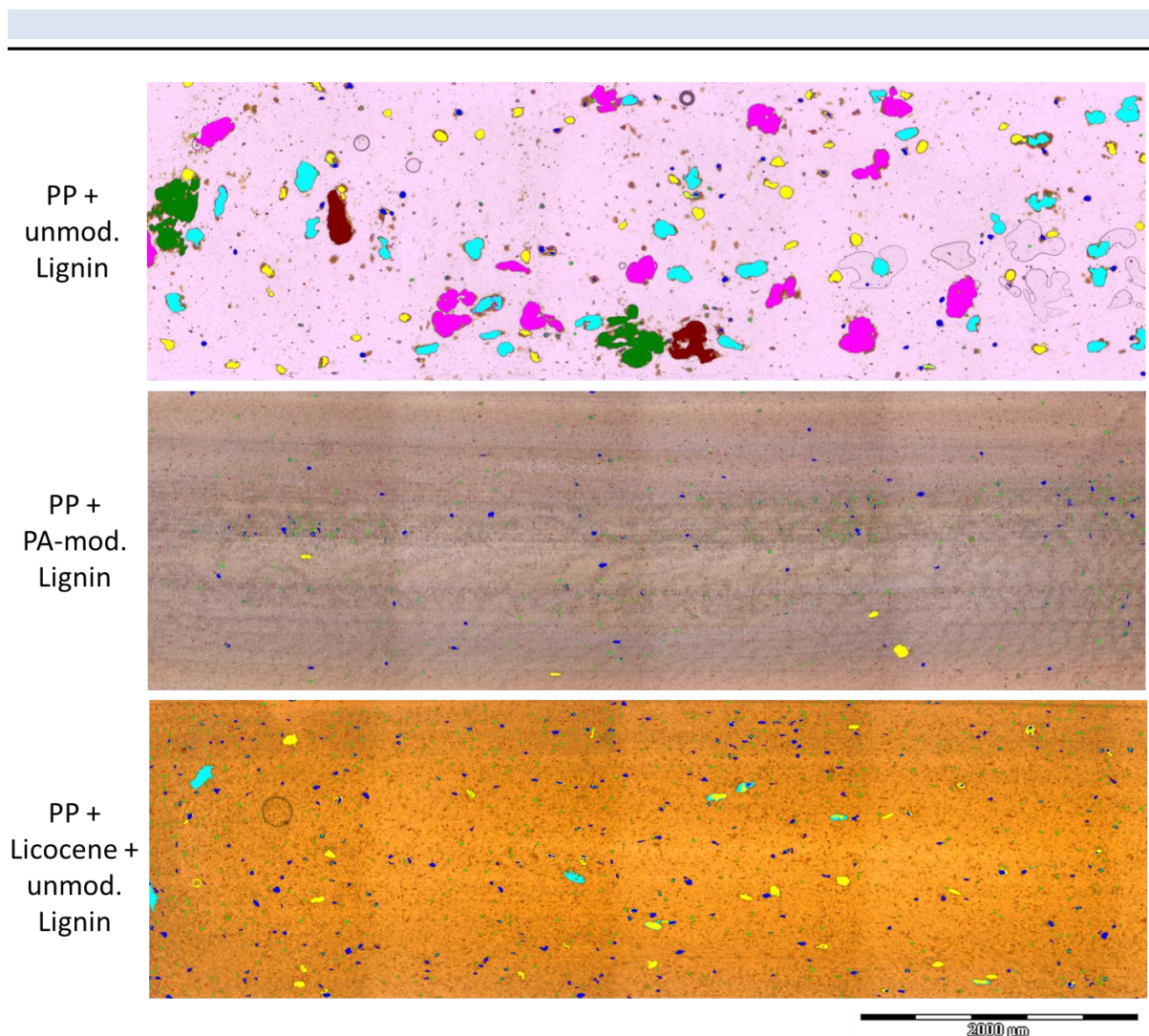


Abbildung 72: Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen von Dünnschnitten verschiedener Lignincompounds: Compound aus PP und unmodifiziertem Lignin (oben); Compound aus PP und PA-modifiziertem Lignin (mittig) sowie Compound aus PP, unmodifiziertem Lignin und MAPP (unten) nach der klassenabhängigen Auswertung (vgl. Tabelle 1). Die Partikel wurden – je nach Größe – in den klassenzugehörigen Farben codiert.

Zur besseren Veranschaulichung konnten die Anzahlen der Partikel verschiedener Klassen im Vergleich aufgetragen werden. Dies ermöglichte eine quantitative Aussage. Ein Überblick über die Ergebnisse ist in Abbildung 73 gegeben. Die Auftragung zeigte deutlich, dass im Compound mit unmodifiziertem Lignin viele große Partikel ($>50\text{ }\mu\text{m}$) vorhanden waren. Die Anzahl an kleinen Partikeln war im Vergleich zu den anderen ausgewerteten Compounds sehr gering. Durch die Zugabe von MAPP wurden weniger große Partikel detektiert, während die Anzahl an kleinen Partikeln ($<50\text{ }\mu\text{m}$) im Vergleich zum Compound mit unmodifiziertem Lignin massiv anstieg. Im Falle des Compounds mit PA-modifiziertem Lignin wurde eine noch geringere Menge an großen Partikeln erfasst als im Compound mit dem Haftvermittler. Außerdem wurden auch weniger kleine Partikel erfasst als in den beiden anderen untersuchten Fällen. Dies lag vermutlich daran, dass die gute Verträglichkeit von modifiziertem Lignin und Polypropylen zu Lignindomänen führte, die so klein waren, dass sie

mit den gesetzten Ausschlussgrenzen nicht mehr detektiert werden konnten. Mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen konnte daher gezeigt werden, dass eine bessere Phasenanbindung aufgrund der geringeren Grenzflächenspannung zu einer besseren Mischbarkeit der Komponenten führte. Diese Ergebnisse passten außerdem zu den Erkenntnissen aus den Versuchen zur Compoundmechanik.

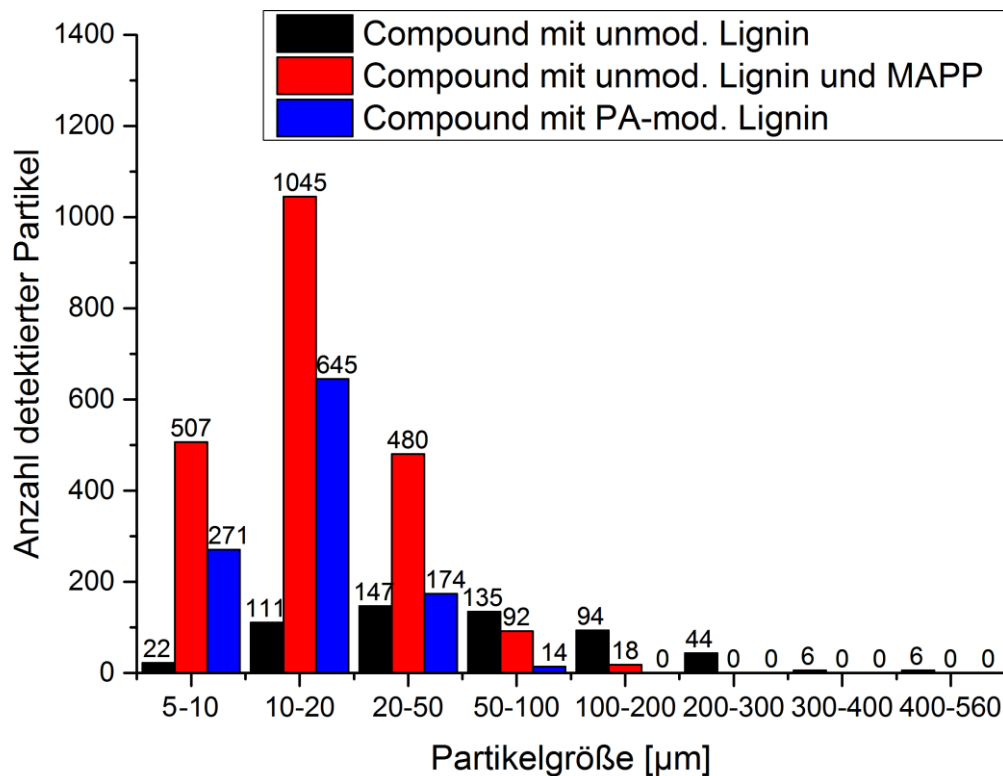


Abbildung 73: Ergebnis für die klassenabhängige Auswertung der Partikelgröße der Compounds aus PP und unmodifiziertem Lignin, wie auch aus PP, unmodifiziertem Lignin und Haftvermittler sowie PP und PA-modifiziertem Lignin. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Falle des Compounds mit unmodifiziertem Lignin eine Vielzahl von großen Partikeln auftrat. Die Anzahl an detektierten kleinen Partikeln war, im Vergleich zu den anderen untersuchten Compounds, sehr gering. Durch die Zugabe von MAPP wurde im resultierenden Compound eine sehr viel geringere Menge an große Partikel detektiert. Dafür nahm die Anzahl an kleinen Partikeln dramatisch zu. Im Falle des Compounds mit PA-modifiziertem Lignin wurde eine noch geringere Anzahl großer Partikel detektiert als in den anderen beiden beschriebenen Fällen. Zudem wurde auch eine geringere Menge an kleinen Partikeln erfasst als im Falle des Compounds mit kommerziellem Haftvermittler. Dies lag daran, dass die Domänen durch die gute Verträglichkeit des modifizierten Lignins mit der Matrix zum Großteil so klein wurden, dass sie außerhalb der gesetzten Detektionsgrenzen lagen – man bedenke, dass die Konzentration an Lignin in allen Prüfkörpern identisch war.

Betrachtete man zudem etwa die lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes des Compounds aus PP und mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem Lignin, welcher in den mechanischen Tests noch schlechter abschnitt als der Compound aus PP und unmodifiziertem Lignin, war ebenfalls eine gröbere Morphologie als im Falle der Schmelzemischung mit unbehandeltem Lignin zu erkennen (siehe Abbildung 74). Dies unterstützt die Behauptung, dass die mechanischen Eigenschaften mit der Verteilung des Lignins einhergehen.

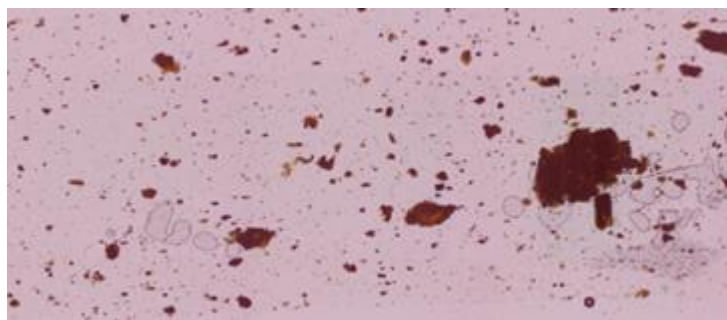


Abbildung 74: Lichtmikroskopische Aufnahme von einem Mikrotomdünnschnitt (50 µm) eines Compounds aus PP und Maleinsäureanhydrid-modifiziertem Lignin.

Phosphorylierung von Lignin

Bei herkömmlichen Flammschutzmitteln geht eine verbesserte Verteilung in der Matrix mit einer Erhöhung des flammschützenden Effektes einher.^[15] Dies wird bei Lignin daher ebenfalls vermutet. Zur weiteren Steigerung der Flammschutzwirkung des Lignins, kann selbiges – neben der verbesserten Verteilung in der Matrix – mit chemischen Gruppen modifiziert werden, welche neue flammschützende Mechanismen des Materials ermöglichen. Aufgrund von toxischen und ökologischen Bedenken gegenüber halogenhaltigen Flammschutzmitteln hat sich der Trend mittlerweile zu phosphorhaltigen Alternativen verschoben.^[87, 123-127] Daher wurden in Vorarbeiten Modifizierungen des Lignins mit unterschiedlichen phosphorhaltigen Chemikalien durchgeführt. Hierbei stellte sich die Verwendung von Phosphorpentoxid zur Modifizierung des Lignins als beste Alternative zu halogenhaltigen Phosphorverbindungen dar. Während halogenierte Phosphorverbindungen als Reaktionspartner für das Lignin gute Löslichkeiten in verschiedenen Medien aufwiesen, waren die Möglichkeiten zur Umsetzung mit Phosphorpentoxid begrenzt. Überdies beschränkte sich die Löslichkeit von Lignin ebenfalls auf wenige Lösemittel. Die Sicherung der kovalenten Bindung der phosphorhaltigen Flammschutzmittel an das Lignin war dabei von großer Wichtigkeit, um – durch die Nähe der Komponenten – einen synergistischen Effekt zu sichern. Im Falle der Zugabe eines Polyphosphates bei der Compoundierung kann dieser nicht gewährleistet werden.

Eine Phosphorylierung des Lignins mit Phosphorpentoxid gelang schließlich in THF. Dabei wurden Phosphorylierungsgrade von ca. 4 % mittels Elementaranalyse ermittelt. Die Kovalente Verknüpfung des Phosphors mit Lignin konnte außerdem mittels IR- und NMR-Experimenten sichergestellt werden. Die Charakterisierung mittels NMR wurde vorerst vom Projektpartner am ENSCL in Lille durchgeführt.^[104, 128] Eine weiterführende Charakterisierung gelang in dieser Arbeit. Dabei wurde die Anbindung des Phosphorpentoxides in Form eines Phosphates angenommen. Das IR-Spektrum von phosphoryliertem Lignin ist in Abbildung 75 im Vergleich mit unmodifiziertem Lignin

aufgetragen. Das Signal bei 1004 cm^{-1} im Spektrum des phosphorylierten Lignins überlagerte die im unmodifizierten Lignin sichtbaren Signale bei 1030 cm^{-1} mit der für P-O-R-Schwingungen typisch breiten Bande.^[104, 105, 129]

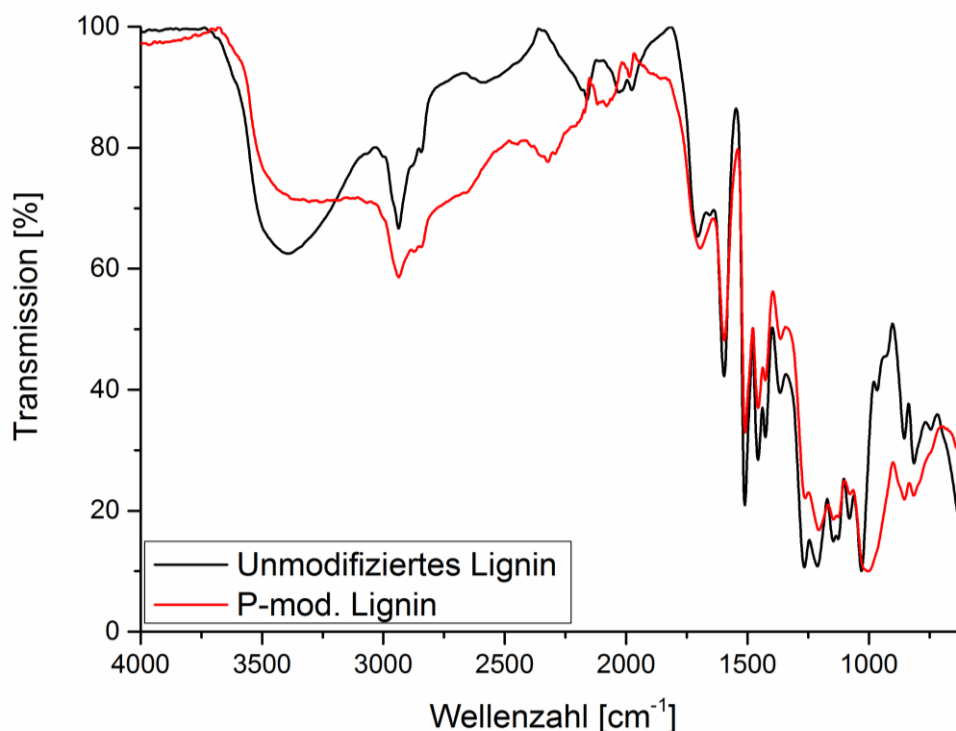


Abbildung 75: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz) und phosphoryliertem Lignin (rot). Für die Anbindung des Phosphorpentoxides in Form eines Phosphates konnte die breite Bande bei 1004 cm^{-1} als Indiz herangezogen werden.^[104, 105, 129]

³¹P NMR-Spektren von phosphoryliertem Lignin in DMSO-d₆ sind in Abbildung 76 gezeigt. Das Spektrum wurde mit und ohne Protonenentkopplung aufgenommen. Zur Korrektur der Verschiebung ist das entkoppelte Spektrum außerdem unter Zugabe von, in einer verschlossenen Kapillare separierter, Phosphorsäure (Inlay) als Referenz abgebildet. Der Phosphorsäure konnte das Signal bei 0 ppm zugeordnet werden. Im Übrigen tauchten im entkoppelten Spektrum 3 weitere deutliche Signale bei -0,43 sowie bei -0,18 und 0,55 ppm auf. Zur Zuordnung der Signale konnte das Spektrum ohne Protonenentkopplung herangezogen werden. Es zeigte sich, dass das Signal bei -0,43 ppm ohne Entkopplung in ein Triplett aufspaltete. Das Signal bei -0,18 ppm spaltete nicht auf, während anstelle des Signals bei 0,55 ppm ohne Entkopplung ein Quartett zu sehen war. Für das Triplett konnte eine Kopplungskonstante von 7 Hz, für das Quartett von 11 Hz bestimmt werden. Die Signale bei -0,43 sowie -0,18 ppm wurden im Rahmen des zugehörigen Projektes bereits in einer Dissertation diskutiert und hier für weitere Untersuchungen erneut aufgegriffen.^[128] Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe der Beispielstruktur von Lignin (siehe Abbildung 9).

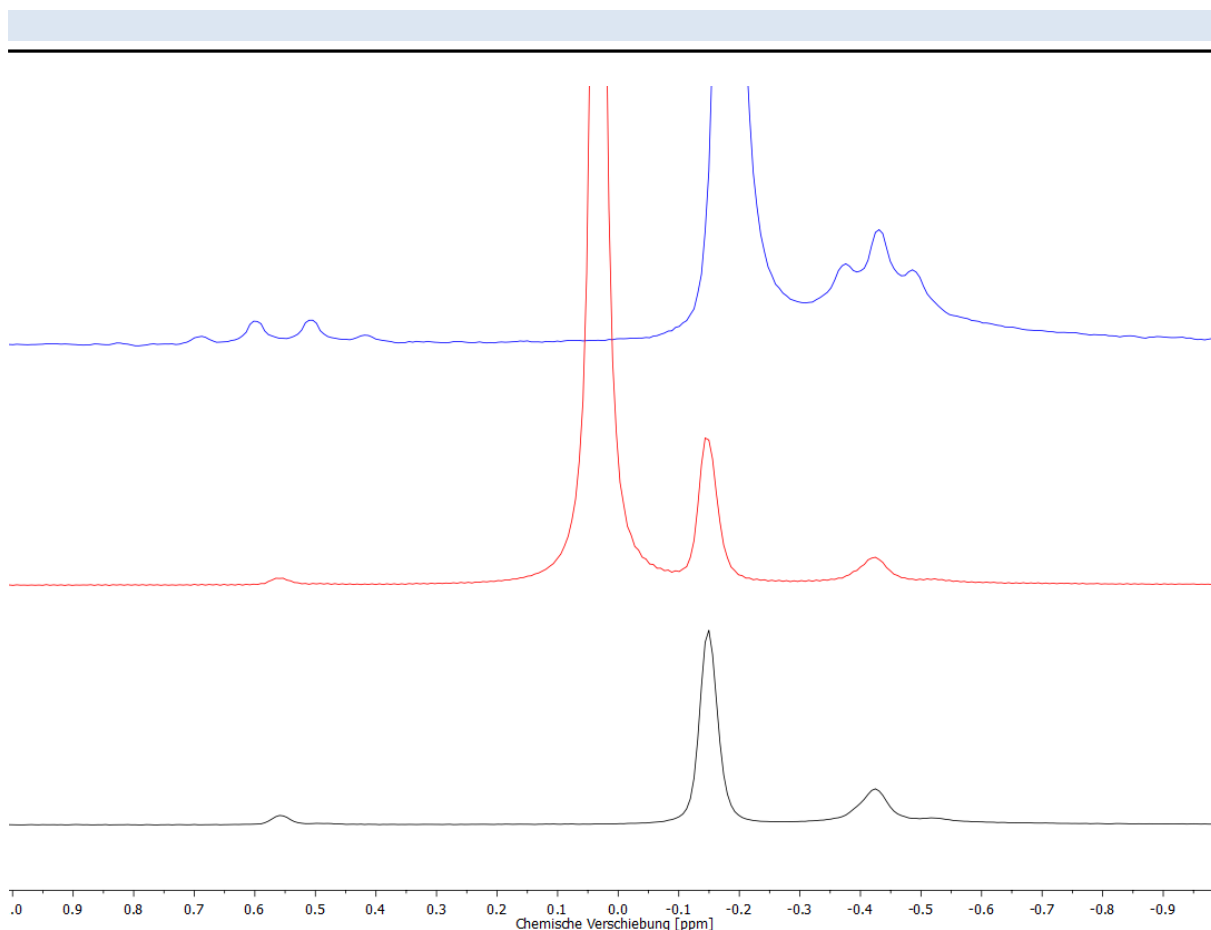


Abbildung 76: ^{31}P NMR-Spektren von phosphoryliertem Lignin mit Protonenentkopplung (schwarz), mit Protonenentkopplung unter Zusatz von Phosphorsäure in einer separierten Kapillare (rot) und ohne Protonenentkopplung (blau). Die Phosphorsäure erzeugte hierbei ein Signal bei 0 ppm und diente als Referenz. Das phosphorylierte Lignin rief somit drei deutliche Signale bei -0,43 sowie -0,18 und 0,55 ppm hervor. Diese spalteten sich bei der Messung ohne Protonenentkopplung teilweise auf. Das Signal bei -0,43 ppm erschien hierbei als Triplett ($J = 7 \text{ Hz}$), während sich das Signal bei 0,55 ppm in ein Quartett aufspaltete ($J = 11 \text{ Hz}$). Bei -0,18 ppm erscheint weiterhin ein Singulett.

Während sich im Falle der Phosphate, welche sich mit terminalen aliphatischen Alkoholen der Lignine gebildet hatten, zwei Wasserstoffe zur Spin/Spin-Kopplung anboten, schloss sich im Falle der aromatischen Phosphate ein quartäres Kohlenstoffatom an die P-O-Bindung an, was dazu führte, dass keine Aufspaltung erfolgen konnte. Im ersten Fall resultierte daraus ein Triplett (-0,43 ppm). Andererseits spaltete das Signal bei -0,18 ppm nicht auf, da der quartäre Kohlenstoff keine Kopplungspartner zur Verfügung stellte. Die Aufspaltung des Signals bei 0,55 ppm wies auf drei Wasserstoffkerne als Kopplungspartner hin. Dies konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal gezeigt und ein Erklärungsansatz für das Signal geliefert werden. Eine Möglichkeit ist etwa das Vorhandensein von Methoxygruppen in der Grundstruktur des Lignins. Diese können neben Hydroxylgruppen ebenfalls an der Phosphorylierung beteiligt gewesen sein, wodurch Methanol abgespalten würde. Dieses könnte wiederum durch eine Umesterungsreaktion mit einem Phosphorsäureester reagiert haben. Die hieraus resultierende

Struktur kann die beobachtete Aufspaltung hervorrufen. Die den Signalen zugewiesenen Teilstrukturen können in Abbildung 77 eingesehen werden.

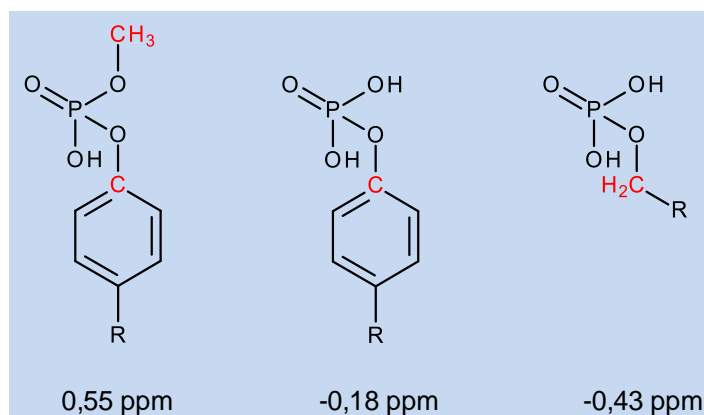


Abbildung 77: Teilstrukturen von phosphoryliertem Lignin, welche die im ^{31}P NMR auftretenden Aufspaltungen hervorriefen. Die für die Aufspaltung verantwortlichen Gruppen sind rot eingefärbt. Im Falle des Triplets bei -0,43 ppm handelte es sich um aliphatisch gebundene Phosphorsäureester. Der Phosphorkern konnte in diesem Fall mit zwei Protonen koppeln, woraus die Aufspaltung in ein Triplett resultierte. Dem Signal bei -0,18 ppm konnten aromatische Phosphorsäureester zugeordnet werden. Das rot eingefärbte Kohlenstoffatom hatte in diesem Fall einen quartären Charakter. Demzufolge spaltete das zugehörige Signal nicht auf. Das Signal bei 0,55 ppm spaltete in ein Quartett auf. Daher koppelte es mit drei Protonen. Da Ligninstrukturen nicht nur aromatische Hydroxyl-, sondern auch Methoxygruppen aufweisen, können auch diese an der Phosphorylierungsreaktion beteiligt gewesen sein. Hierdurch könnte sich Methanol abgespalten haben, welches wiederum die Möglichkeit gehabt hätte mit dem Phosphorsäureester umzuestern. Auf diese Weise könnte sich die in der Abbildung links gezeigte Struktur gebildet haben, welche zur bei 0,55 ppm beobachteten Aufspaltung führte.

Ferner konnte die Substanz mit Hilfe von 2D-Methoden untersucht werden. Im Falle der Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC) ließen sich unterschiedlich miteinander skalar koppelnde Nuklide korrelieren. Die Korrelation erfolgt im Gegensatz zur Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC) über mehrere Bindungen. Eine ^1H , ^{31}P -Korrelation zeigt somit, welche der Protonen im ^1H mit den Phosphorkernen koppeln. Das resultierende 2D-Spektrum ist in Abbildung 78 illustriert und zeigt zwei Dubletts. Diese Aufspaltungen resultierten aus den Kopplungen der Wasserstoff- und Phosphorkerne. Die Signale bei 3,5 / 0,55 ppm sowie bei 3,54 / 0,55 ppm konnten im Zuge dieser Arbeit zum ersten Mal den Kopplungen zwischen Wasserstoffatomen der Methylgruppen und an aromatischem Sauerstoff angebundenem Phosphor zugeordnet werden (siehe Abbildung 77 links). Das Dublett bei 3,83 / -0,43 ppm bzw. 3,85 / -0,43 ppm konnte den Kopplungen von an aliphatischen Sauerstoff gebundenem Phosphor mit den Wasserstoffatomen der Methylengruppe (siehe Abbildung 77 rechts) zugewiesen werden. Diese Zuordnung wurde im Zuge des Projektes bereits an der Partneruniversität Lille getroffen.^[128] Das Signal bei -0,18 ppm erschien in diesem Spektrum nicht, da es keine Wasserstoffatome gab, welche mit den dieses Signal erzeugenden Phosphorkernen hätten koppeln können.

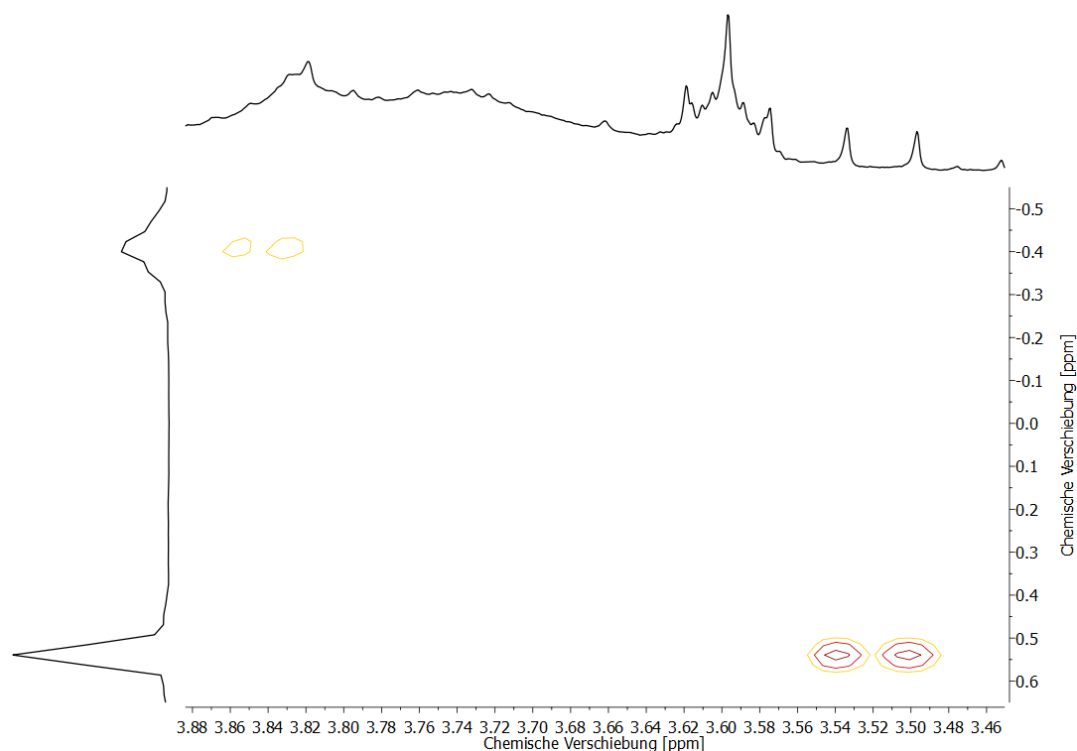


Abbildung 78: HMCB-Spektrum der ^1H , ^{31}P -Korrelation von phosphoryliertem Lignin. Im Konturplot ließen sich zwei Dubletts bei 3,5 / 0,55 ppm und 3,54 / 0,55 ppm bzw. bei 3,83 / -0,43 ppm und 3,85 / -0,43 ppm erkennen. Die Aufspaltungen resultierten aus den Kopplungen der Wasserstoffatome mit den jeweiligen Phosphorkernen. Das Dublett bei 3,5 / 0,55 ppm bzw. 3,54 / 0,55 ppm konnte den Kopplungen zwischen Phosphor und Wasserstoffatomen der Methylengruppen, das Dublett bei 3,83 / -0,43 ppm bzw. 3,85 / -0,43 ppm der Kopplung von Methylgruppen und Phosphorkernen (vgl. Abbildung 77) zugeordnet werden. Das vorher sichtbare Signal bei -0,18 ppm tauchte hier nicht auf, da die dieses Signal erzeugenden Phosphorkerne mit keinem Wasserstoffatom koppeln konnten.

Im Vergleich zwischen ^1H -Spektren von phosphoryliertem Lignin mit und ohne Phosphorentkopplung konnte ebenfalls gezeigt werden, dass es sich im diskutierten HMBC um Dubletts handelte. Die Ausschnitte der in den ^1H -Spektren betroffenen Regionen sind in Abbildung 79 gezeigt. In der Region um 3,5 ppm ließ sich die Aufspaltung des Signals bei 3,52 ppm im Spektrum mit Phosphorentkopplung (schwarz) in ein Dublett im Spektrum ohne ^{31}P -Entkopplung (rot) beobachten. Im unteren Teil des Bildes ließ sich erkennen, dass das Signal im Spektrum mit Entkopplung bei knapp unter 3,84 ppm im Spektrum ohne ^{31}P -Entkopplung verschwunden war. Stattdessen zeichneten sich zwei neue Signale bei etwas über 3,83 ppm und 3,85 ppm ab.

Die Kovalente Anbindung des Phosphors an Lignin konnte somit bewiesen werden. Als neue Erkenntnis dieser Arbeit ist besonders festzuhalten, dass es bei der kovalenten Anbindung des Phosphors an Lignin offenbar zu Umesterungsreaktionen kommt, welche dazu führen, dass Methoxygruppen des Lignins auf das Phosphat übertragen werden (vgl. Abbildung 77 links).

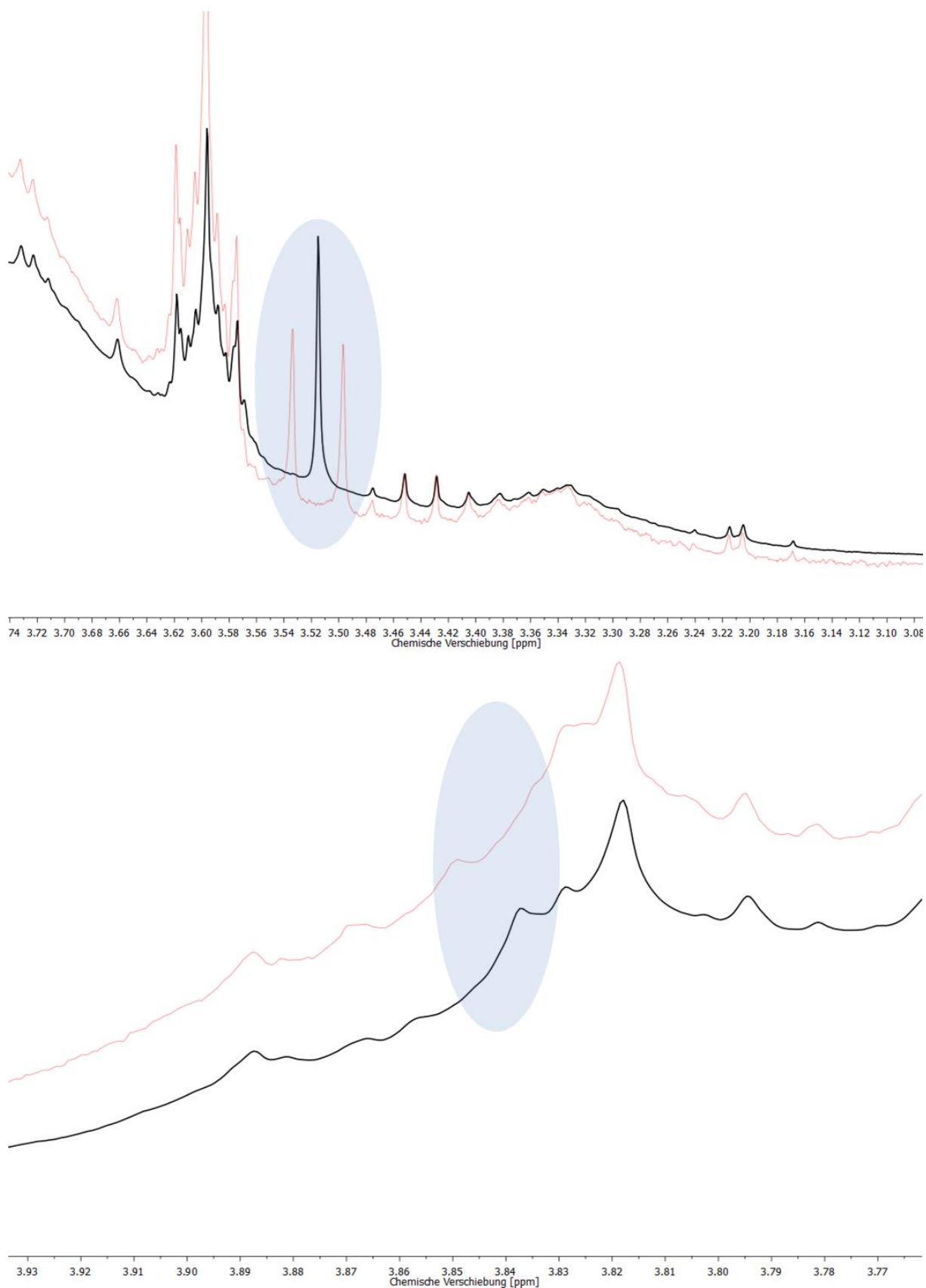


Abbildung 79: Ausschnitte aus einem ^1H -Spektrum von phosphoryliertem Lignin mit ^{31}P -Entkopplung (schwarz) und ohne ^{31}P -Entkopplung (rot). In beiden Ausschnitten war zu erkennen, dass sich die im schwarzen Spektrum vorhandenen Singulets bei der Messung ohne Phosphorentkopplung in Dubletts aufspalteten.

Untersuchung der Morphologie von Compounds aus PP und phosphoryliertem Lignin

Von phosphoryliertem Lignin wurde eine Verbesserung der Flammseigenschaften gegenüber unmodifiziertem Lignin erwartet. Überdies versprach man sich eine Erhöhung des flammeschützenden Effektes durch eine möglichst homogene Verteilung des Lignins in der Matrix. Das phosphorylierte Lignin (P-mod. Lignin) wurde daher ebenfalls mit PP compounding, um die Morphologie der resultierenden Mischung zu untersuchen. Die Schmelzemischung wurde mittels Spritzguss in Knochenform gebracht. Die Prüfkörper wurden verwendet, um 50 μm dicke Dünnschnitte anzufertigen, welche lichtmikroskopisch untersucht werden konnten. Die Einteilung der Partikelgrößen erfolgte analog zu den vorangegangenen Untersuchungen. Die resultierende Aufnahme ist in Abbildung 80 illustriert.

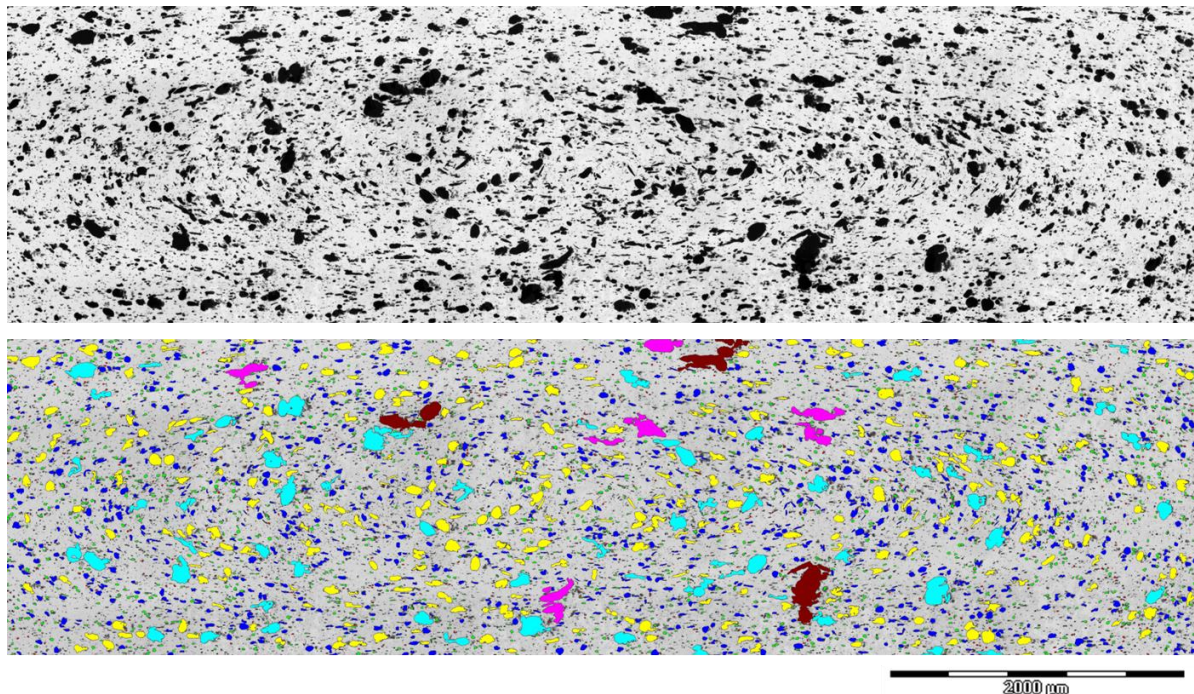


Abbildung 80: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes von mit PP compoundingtem phosphoryliertem Lignin vor (oben) und nach der klassenabhängigen Auswertung (unten). Die Durchmischung schien besser als im Falle des unmodifizierten Lignins, aber weitaus schlechter als bei der Verwendung von PA-modifiziertem Lignin sowie dem Einsatz von kommerziellem Haftvermittler mit unmodifiziertem Lignin (vgl. Abbildung 71 und Abbildung 72).

Die Durchmischung des P-mod. Lignins mit PP schien besser als bei unmodifiziertem Lignin, jedoch weit schlechter als im Falle des PA-mod. Lignins bzw. der Verwendung von kommerziellem Haftvermittler mit unmodifiziertem Lignin (siehe Abbildung 71 bzw. Abbildung 72). Eine gute Durchmischung war in diesem Fall, aufgrund der zusätzlich eingebrachten hydrophilen Gruppen, ohnehin nicht zu erwarten. Zur Verbesserung der Mischbarkeit wurde auch hier MAPP bei der Verarbeitung zugegeben. Die lichtmikroskopische

Aufnahme des aus dem resultierenden Compound erhaltenen Dünnschnittes ist in Abbildung 81 dargestellt.

Die Verwendung des MAPP führte offenkundig zu einem weit besseren Mischungsverhalten als im Falle des Compounds mit P-mod. Lignin ohne Haftvermittler. Allerdings konnte auch diese Methode, hinsichtlich der Komponentenverträglichkeit, nicht mit den zuvor erwähnten Compounds (mit PA-modifiziertem Lignin bzw. mit MAPP und unmodifiziertem Lignin) aus Abbildung 71 und Abbildung 72 konkurrieren.

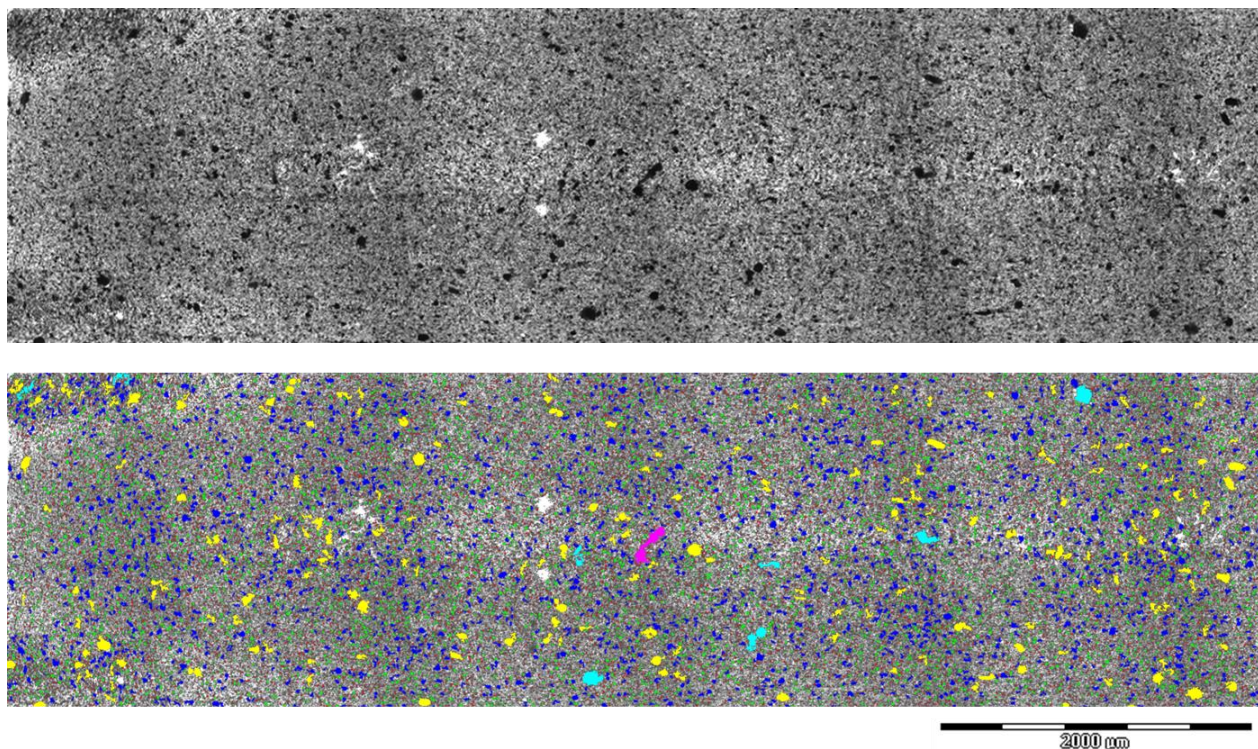


Abbildung 81: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes von mit PP compoundiertem phosphoryliertem Lignin mit MAPP vor (oben) und nach der klassenabhängigen Auswertung (unten). Die Durchmischung schien viel besser als im Falle des mit PP compoundierten phosphorylierten Lignins ohne MAPP, aber immer noch weit schlechter als bei der Verwendung von PA-modifiziertem Lignin und dem Einsatz von kommerziellem Haftvermittler mit unmodifiziertem Lignin (vgl. Abbildung 71 und Abbildung 72).

Die zusätzlichen polaren Gruppen des Phosphorpentoxides führten also zu einer zunehmenden Unverträglichkeit der Komponenten, welche durch die Zugabe von MAPP nur bedingt verbessert werden konnte. Daher wurde das P-mod. Lignin zusätzlich mit PA modifiziert, da jene Umsetzung – im Falle des unmodifizierten Lignins – zu einer deutlichen Verbesserung der Kompatibilisierung mit PP geführt hatte. Eine Phosphorylierung des mit PA modifizierten Lignins war nicht zielführend, da der hohe Modifizierungsgrad zu einer sehr geringen Anzahl an Hydroxylgruppen für die ohnehin langsam ablaufende Reaktion mit Phosphorpentoxid führte. Überdies führten die Modifikationen zur schlechteren Löslichkeit des Lignins, was eine weitere, langsam ablaufende Modifizierung zusätzlich verkomplizierte.

Bei der Modifizierung des P-mod. Lignins mit PA bot sich eine Reihe von denkbaren Reaktionsabläufen. Einerseits ist eine Umesterungsreaktion möglich, wodurch der gebundene Phosphor wieder abgespalten würde. Diese war jedoch aufgrund der starken P-O-Bindung unwahrscheinlich. Ferner könnte das Anhydrid mit übrigen freien Hydroxylgruppen des Lignins reagieren. Außerdem boten freie Hydroxylgruppen des Phosphates zusätzliche reaktive Stellen, die verestert werden könnten. Für die Umsetzung wurde P-mod. Lignin in Aceton mit PA für 8 Stunden bei 55 °C umgesetzt. Das abfiltrierte Produkt wurde nach dem Waschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das P-mod. Lignin wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 82). Das Spektrum des zuerst phosphorylierten und anschließend mit PA modifizierten Lignins (P-mod. PA-mod. Lignin) in rot wies ein neu entstandenes Signal bei 1757 cm^{-1} auf, welches der Carbonylschwingung der eingebrachten Gruppen zuzuschreiben war. Die P-O-R-Schwingung bei 1004 cm^{-1} war jedoch nicht mehr zu sehen.

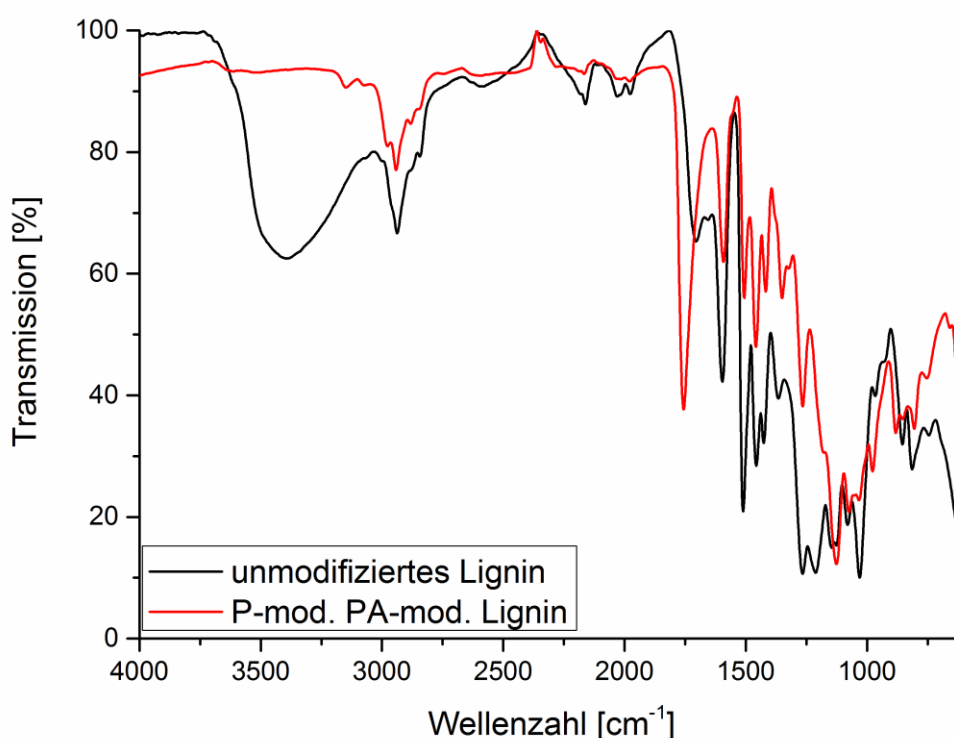


Abbildung 82: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz) und P-mod. PA-mod. Lignin (rot). Die Bande bei 1757 cm^{-1} zeigte deutlich, dass die Umsetzung mit Propionsäureanhydrid erfolgreich war. Das zuvor sichtbare Signal der P-O-R-Schwingung bei 1004 cm^{-1} war hier nicht mehr deutlich sichtbar.

Im ^{31}P -NMR konnten für das mit PA behandelte phosphorylierte Lignin hingegen zahlreiche Signale detektiert werden (siehe Abbildung 83). Eine eindeutige Zuordnung selbiger war

bislang noch nicht möglich. Denkbar ist jedoch, dass die neu entstandenen Signalgruppen zwischen -7 und -15 ppm sowie zwischen -20 und -27 ppm durch eine Mehrfachsubstitution der Hydroxylgruppen am Phosphor mit Lignin hervorgerufen wurden. Solche Mehrfachsubstitutionen wurden im Spektrum von P-mod. Lignin nicht beobachtet. Da die Folgereaktion jedoch bei Bedingungen durchgeführt wurde, welche zur Aufbringung von PA verwendet werden – also Umesterungsreaktionen begünstigen – kann dies nicht ausgeschlossen werden. Eine weitere Aufspaltung der Signale könnte dadurch hervorgerufen worden sein, dass die übrigen Hydroxylgruppen an den Phosphorkernen oder in deren Nähe teilweise oder vollständig mit PA verestert wurden. Die Signale um -1 ppm würden nach diesem Ansatz, wie zuvor, durch einfach mit Lignin substituierte Phosphorsäureester, die Signale um -11 ppm von zwei- und die Signale um -24 von dreifach substituierten Phosphorsäureestern hervorgerufen.

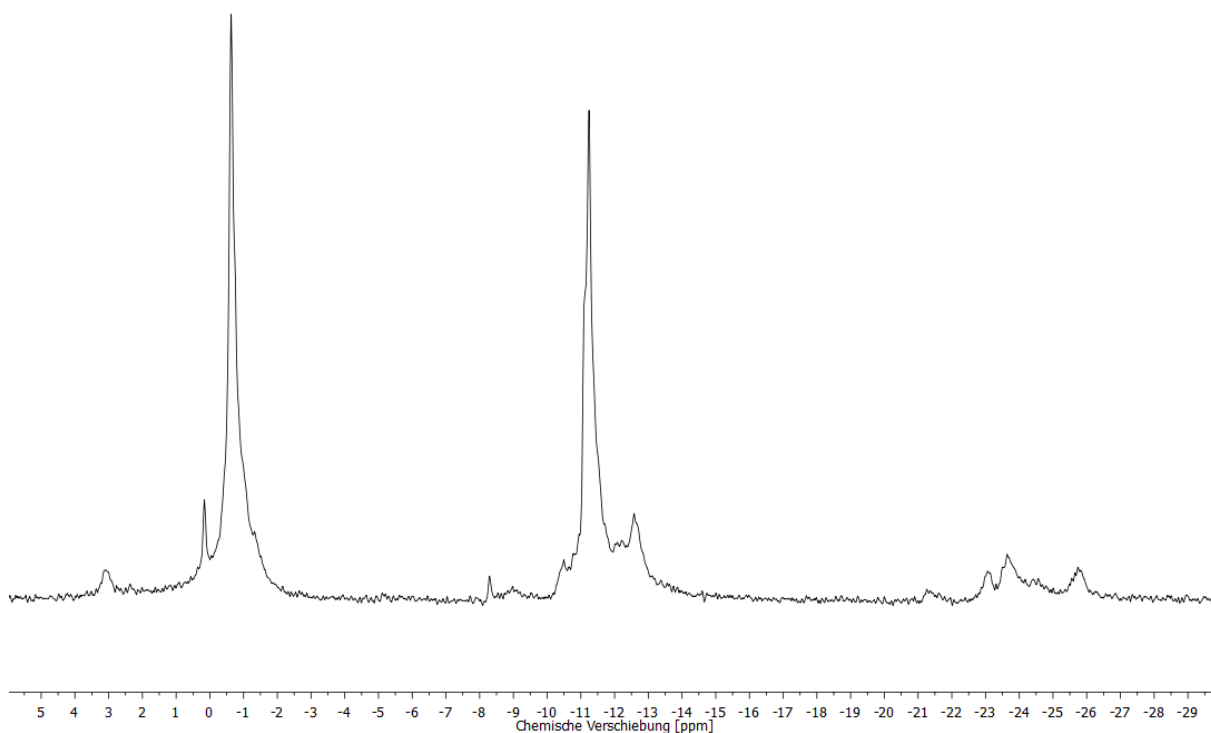


Abbildung 83: ^{31}P -Spektrum von mit PA modifiziertem und anschließend phosphoryliertem Lignin. Im Vergleich zum Spektrum von phosphoryliertem Lignin tauchten zahlreiche neue Signale auf, welche zeigten, dass nach der Umsetzung mit PA noch immer Phosphor am Lignin gebunden war. Eine eindeutige Zuordnung der Signale war bislang nicht möglich.

Im IR-Spektrum war somit womöglich keine P-O-R-Schwingung mehr sichtbar, weil diese dadurch unterbunden wurde, dass die Nähe dieser Gruppen zum Einkristall des IR-Spektrometers, durch das mit freien Hydroxylgruppen der Phosphorsäureester abreagierte PA, nicht mehr gegeben war. Die Schwingung wäre dieser Theorie zufolge maskiert worden.

Das P-mod. PA-mod. Lignin konnte ebenfalls in PP eincompoundiert und für eine lichtmikroskopische Untersuchung präpariert werden. Der Dünnschnitt ist in Abbildung 84 illustriert. Im Vergleich zum Compound mit phosphoryliertem Lignin und Haftvermittler (Abbildung 81) schien die Durchmischung deutlich schlechter. Sogar in der Gegenüberstellung mit dem Compound aus PP und P-mod. Lignin ohne Haftvermittler war keine deutliche Verbesserung zu erkennen. Dies könnte ebenfalls durch die Molekulargewichtserhöhung erklärt werden, welche durch die Mehrfachsubstitution der Phosphorsäure mit Lignin zustande kommt. Diese führte womöglich zur erhöhten Viskosität der Ligninkomponente bis hin zur Vergelung, wodurch eine solch grobe Morphologie hervorgerufen werden kann, wie sie hier beobachtet wurde.

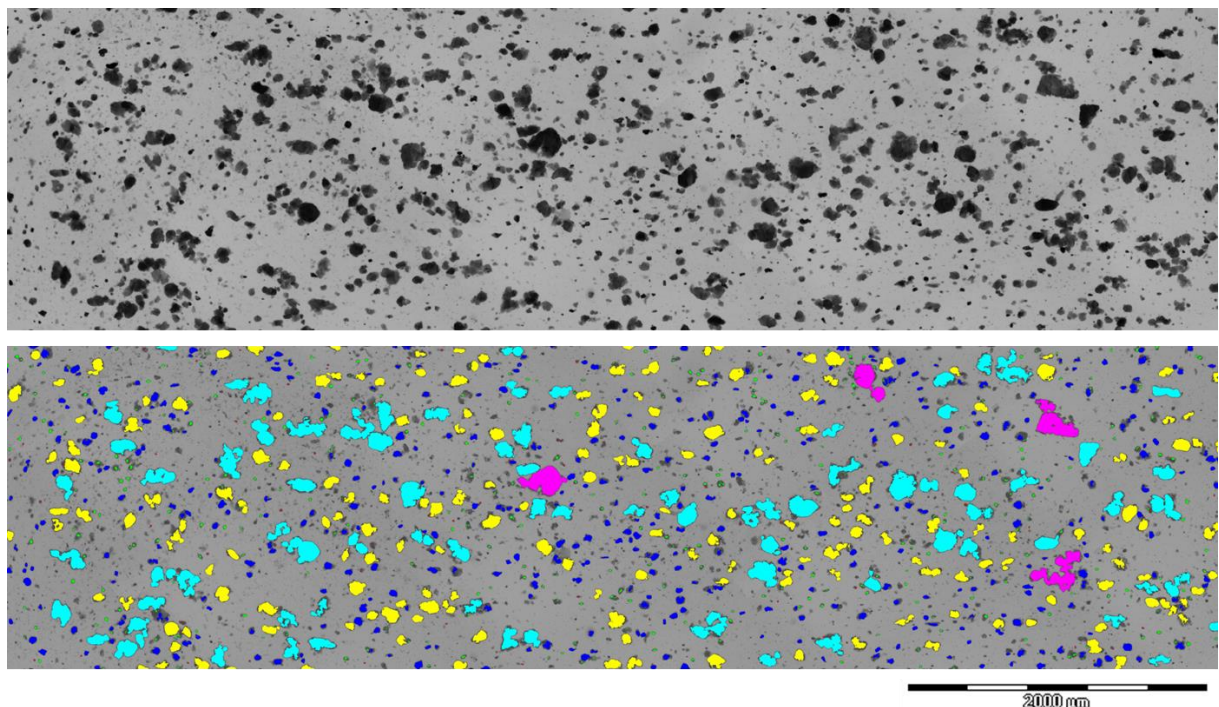


Abbildung 84: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes von mit PP compoundiertem phosphoryliertem Lignin, welches anschließend mit PA modifiziert wurde, vor (oben) und nach der klassenabhängigen Auswertung (unten). Die Durchmischung schien schlechter als im Falle des Einsatzes von MAPP (Abbildung 81). Ferner war keine deutliche Verbesserung im Vergleich mit dem Compound aus phosphoryliertem Lignin und PP zu erkennen (Abbildung 80).

Flammschutzwirkung von Lignin in PP

Um die Flammschutzwirkung bzw. deren modifizierungsabhängige Verbesserung zu untersuchen, wurden die Compounds an der Partneruniversität Lille mittels Massenverlustkalorimetrie untersucht. Im Falle der Beladung des PPs mit 10 % der (modifizierten) Lignine konnte keine Veränderung der Flammschutzwirkung erzielt werden. Daher wurden die Untersuchungen mit einem Ligninanteil von 30 % wiederholt. Die

zugehörigen Compoundierungen wurden an einem DSM micro 15 Extruder beim Projektpartner in Lille durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente zur Massenverlustkalorimetrie sind in Abbildung 85 illustriert sowie in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Signifikante Werte von mittels Massenverlustkalorimetrie vermessenen Compounds.

	PP	PP + Lignin	PP + PA-mod. Lignin	PP + P-mod. Lignin	PP + P-mod. Lignin + Licocene	PP + P-mod. PA-mod. Lignin
TTI [s]	70	25	41	36	36	44
t _{flam} [s]	466	581	642	783	881	752
pHRR [kW/m ²]	309,16	227,75	233,98	201,78	193,3	214,49
tpHRR [s]	366	129	117	91	73	109
THR [MJ/m ²]	90,23	79,23	81,76	69,79	66,31	75,22

Im Falle von reinem PP wurde eine Entzündungszeit (TTI) von 70 s festgestellt. Dieser Wert sank durch die Zugabe von unmodifiziertem Lignin auf 25 s ab. Die durchgeführten Modifizierungen führten wiederum zu einem leichten Anstieg der TTI der resultierenden Compounds auf 36-44 s. Dies war aufgrund der Zersetzungstemperatur von Lignin nicht überraschend. Die Brennzeit (t_{flam}) war beim reinen Polymer mit 466 s weit niedriger als bei den Compounds mit Lignin. Im Falle der Mischung mit unmodifiziertem Lignin stieg selbige bereits auf 581 s. Die übrigen Compounds wiesen ferner t_{flam} von bis zu 881 s auf. Das Maximum der Wärmeabgaberate (pHRR) lag bei reinem PP mit 309,16 kW/m² sehr hoch. Hier bedingten die ligninhaltigen Compounds sichtbare Verbesserungen. Mit unmodifiziertem Lignin konnte das pHRR bereits auf 227,75 kW/m² gesenkt werden. Der beste Wert wurde vom Compound mit P-mod. Lignin und kommerziellem Haftvermittler (193,3 kW/m²) erzielt. Mit einem pHRR von 201,78 kW/m² wies die Mischung aus PP und P-mod. Lignin ebenfalls einen weit besseren Wert als reines PP bzw. der Compound aus PP und unmodifiziertem Lignin auf. Der Compound mit PA-mod. Lignin wies überraschenderweise ein höheres pHRR auf als der mit unmodifiziertem Lignin, obschon die Literatur im Normalfall dem besser verteilten Zusatzstoff eine bessere FlammSchutzwirkung zuspricht.^[15] Bezüglich des Zeitpunktes der maximalen Wärmeabgaberate (tpHRR) zeigte PP ein deutlich späteres Erreichen des pHRR als die übrigen Compounds. Generell schienen die Compounds mit den

niedrigeren pHRRs selbige bereits nach kürzerer Zeit zu erreichen. Am schnellsten wurde das pHRR beim Compound mit P-mod. Lignin und kommerziellem Haftvermittler – nach nur 73 s – erreicht. Die beobachteten Tendenzen setzten sich ebenso bei der Beobachtung der abgegebenen Gesamtwärmemenge (THR) fort. Reines PP gab hier mit über 90 MJ/m² mit Abstand am meisten Wärme ab. Die Mischung mit reinem Lignin führte zu einer deutlichen Verbesserung der THR auf 79,23 MJ/m². Wie zuvor, konnte unerwarteterweise mit dem feiner verteilten Lignin keine Verbesserung des Wertes erreicht werden. Die Phosphorylierung führte hingegen zu einer weiteren deutlichen Verbesserung der THR des resultierenden Compounds auf 69,79 MJ/m². Dieser Wert wurde durch die Zugabe von kommerziellem Haftvermittler noch weiter, auf 66,31 MJ/m², verbessert.

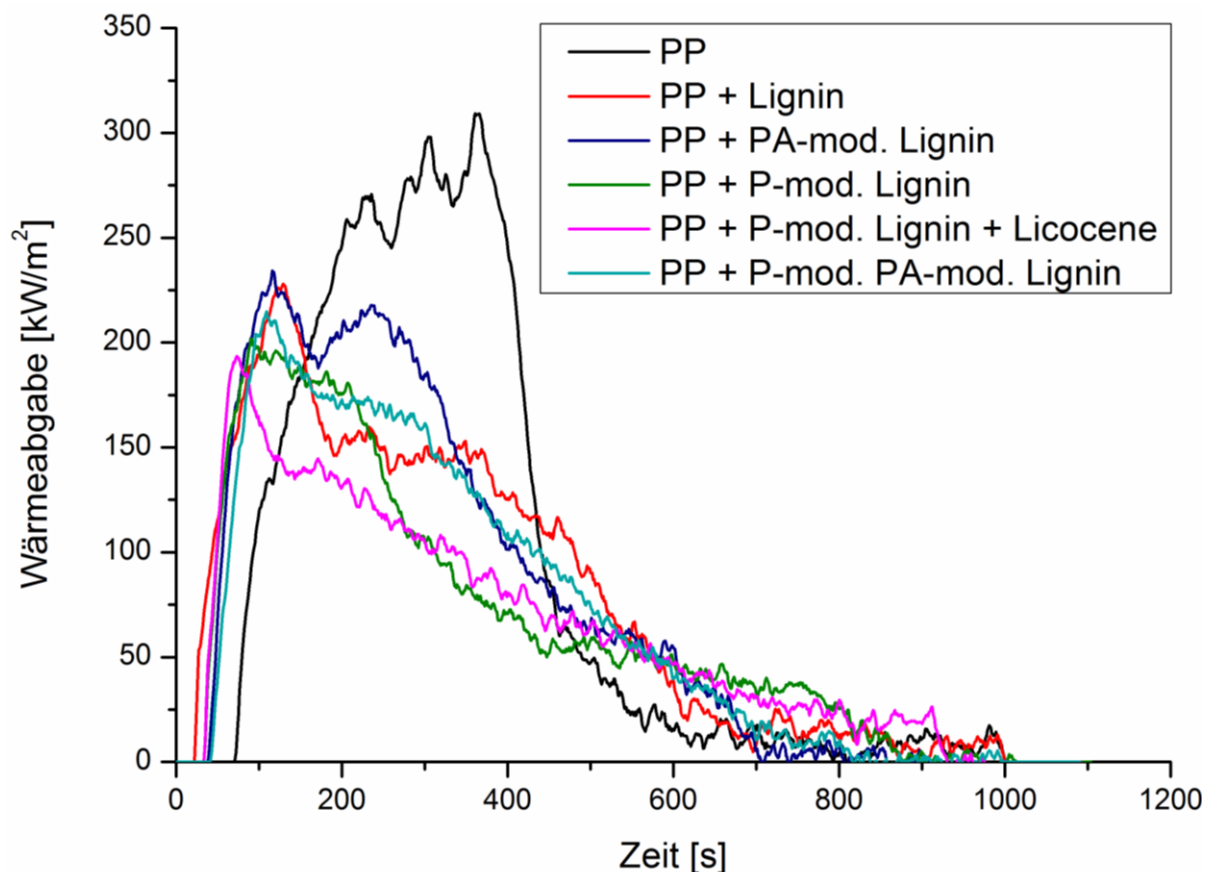


Abbildung 85: Auftragung der aus den Experimenten zur Massenverlustkalorimetrie erhaltenen Kurven. Getestet wurde reines PP (schwarz), eine Mischung aus PP und Lignin (rot) sowie ein Compound aus PP und PA-mod. Lignin (blau). Ergebnisse des Compounds aus PP und P-mod. Lignin sind ferner in Grün dargestellt; solche des Compounds aus PP mit P-mod. Lignin und kommerziellem Haftvermittler in Magenta. Schließlich wurde die Messung mit einem Compound aus PP und P-mod. PA-mod. Lignin durchgeführt, deren Ergebnisse in Türkis abgebildet sind. Auffällig war die Abweichung des reinen PP von den übrigen Compounds. Während die TTI beim reinen Polymer deutlich höher lag und die t_{flam} kürzer war, waren das pHRR und die THR merklich höher als bei allen anderen Compounds; die pHRR wurde jedoch erst später erreicht. Gute Ergebnisse wurden für die Mischung aus PP und P-mod. Lignin erhalten. Hier konnte etwa die THR von über 90 MJ/m² auf unter 70 MJ/m² verbessert werden. Noch bessere Werte für pHRR und THR wurden durch Zugabe von kommerziellem Haftvermittler zu PP und P-mod. Lignin erhalten. Dies könnte auf die – durch das MAPP bedingte – bessere Verteilung des Lignins zurückzuführen sein.

Letztendlich bleibt festzuhalten, dass die Zugabe von Lignin zu PP die TTI in jedem Fall erniedrigte sowie eine längere t_{flam} bedingte. Das pHRR von Compounds mit Lignin wurde schneller erreicht als bei reinem PP, war aber deutlich niedriger. Die THR von Compounds mit Lignin war ebenfalls niedriger als die von reinem PP.

Im Vergleich der Compounds mit Lignin untereinander fiel auf, dass das PA-mod. Lignin, trotz nachweislich besserer Verteilung in der Matrix, überraschenderweise keine Verbesserung hinsichtlich der Flammseigenschaften mit sich brachte. Die leicht erhöhten Werte des Compounds mit PA-mod. Lignin im Vergleich zu unmodifiziertem Lignin können etwa auf Dosierungsungenauigkeiten bei der Verarbeitung oder Messungenauigkeiten der Methode zurückzuführen sein; die Massenverlustkalorimetrie ist für Schwankungen in den Messergebnissen bekannt. Die Mischung aus PP und P-mod. Lignin wies nochmals deutlich bessere Ergebnisse hinsichtlich des pHRR und der THR auf als der Compound mit unmodifiziertem Lignin. Dies war ein Anzeichen dafür, dass die zusätzlich aufgetragenen phosphorhaltigen Gruppen den Flammseffekt des Lignins unterstützten. Die Flammsehwirkung des P-mod. Lignins konnte durch Verwendung von kommerziellem Haftvermittler nochmals leicht verbessert werden. Ob diese Verbesserung durch die vom MAPP bedingte feinere Verteilung hervorgerufen wurde, kann nur vermutet werden. Da bei diesem Compound ein Teil des PPs durch MAPP ersetzt wurde, kann auch ein reiner Effekt des Licocenes nicht sicher ausgeschlossen werden. Das P-mod. PA-mod. Lignin zeigte keine vergleichbaren Werte zum Compound mit P-mod. Lignin und kommerziellem Haftvermittler und wies sogar schlechtere Ergebnisse auf als die Mischung aus PP und P-mod. Lignin. Letztendlich bestätigten die Experimente jedoch die Vermutung, dass die Compounds mit feiner Ligninverteilung die besten Ergebnisse liefern. Versuche die Verteilung des P-mod. Lignins noch zu erhöhen wären in nachfolgenden Arbeiten daher lohnenswert.

8. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Einsatz von biobasierten Materialien für Polypropylencompounds attraktiver zu gestalten. Konkret kamen dabei Flachs als Verstärkungsfasern sowie Lignin als Blendkomponente zum Einsatz.

Im ersten Fall wurde eine Alternative für kommerzielle Haftvermittler wie Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen (MAPP) zur Adhäsionsverbesserung von Polypropylen (PP) und Flachsfasern angestrebt. Ein weiteres Ziel war die Verringerung der Feuchtigkeitsaufnahme von Flachs-PP-Compounds. Dies sollte durch chemische Oberflächenmodifikationen der Fasern erreicht werden. Flachs wird in Ländern wie Belgien, Frankreich und den Niederlanden noch immer großflächig angebaut und ist somit in großen Mengen verfügbar. Eine ausreichend gute Eigenschaftsverbesserung von flachsfaserverstärkten Materialien durch die Ablösung von kommerziellen Haftvermittlern zugunsten von effizienten Oberflächenmodifikationen würde Flachs- als nachwachsendes Konkurrenzprodukt zu Glasfasern interessanter machen.

Während es im kommerziellen Verfahren, durch den Einsatz von MAPP, zu einer Inhomogenisierung der Matrix aufgrund von nicht mit der Faser abreagierten Maleinsäureanhydridgruppen kommt, sollte diese bei vorheriger Modifikation der Fasern ausbleiben. In diesem Falle wäre eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften denkbar. Die Erfolge der Modifizierungen wurden dabei mittels Infrarotspektrometrie bestätigt. Mechanische Stabilitätsvergleiche wurden mit Hilfe von Zug-Dehnungs-Experimenten durchgeführt. Einige der Modifikationen führten zu deutlichen Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften von Compounds der Fasern mit PP. Allerdings konnte keine Schmelzmischung identifiziert werden, welche mit den mechanischen Eigenschaften des Verbundes mit MAPP mithalten konnte.

Diese Erkenntnis wurde im Zuge der Arbeit durch die Analyse der Flachsfasern nach den verschiedenen Verarbeitungsschritten erklärt. Durch die Kürzung der Fasern im Extruder und im Spritzgussprozess wurden vermutlich neue Oberflächen generiert, welche in unmodifiziertem Zustand vorlagen. Im Falle des kommerziellen Haftvermittlers konnte dieser – da die Zugabe erst bei der Compoundierung erfolgte – in der Schmelze auch auf neu entstandene Oberflächen reagieren; selbiges war bei der Modifikation der Faser vor der Verarbeitung allerdings nicht möglich. Diese Theorie wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit ausgearbeitet und liefert eine Erklärung für die erhaltenen Ergebnisse der durchgeführten Zugversuche und Quelltests von Compounds mit modifizierten Fasern. Hier erzielten etwa Schmelzmischungen mit Propionsäureanhydrid- sowie Maleinsäureanhydrid-behandelten

Fasern bessere Werte als solche, die mit langkettigeren Verbindungen modifiziert worden waren. Dies erscheint vorerst schwer zu erklären. Allerdings können kleine Moleküle wie Maleinsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid während der Modifizierung besser in das Faserinnere diffundieren als Verbindungen mit langen hydrophoben Ketten. Bei Modifizierungen mit niedermolekularen Verbindungen könnte somit auch das Faserinnere modifiziert worden sein, was dazu geführt haben könnte, dass die durch die Zerteilung generierten Oberflächen modifiziert vorlagen. Hieraus hätten wiederum die besseren mechanischen Eigenschaften sowie die niedrigeren Wasseraufnahmen in Quelltests resultieren können.

Durch die Modifizierung von Flachsfasern mit Propionsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid wurde sogar die Feuchtigkeitsaufnahme gegenüber der kommerziellen Methode deutlich gesenkt. Um dieses Potential gegenüber dem etablierten Verfahren weiter zu untersuchen, wurden die für die Feuchtigkeitsaufnahme maßgeblichen Faserkavitäten nach vollständiger Trocknung mit Monomer gefüllt und selbiges anschließend auspolymerisiert. Über dieses Polymerisationsverfahren konnte die Wasseraufnahme von auspolymerisierten Fasern um fast 400 % gesenkt werden. Die Wasseraufnahme des reinen Faseranteils wurde dabei auf die Hälfte reduziert. Außerdem wurde eine einfache, schnelle und effiziente Methode entwickelt, um die Polymeranteile in der Faser zuverlässig via Thermogravimetrie zu bestimmen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass zahlreiche Alternativen zum kommerziellen Haftvermittlungsverfahren getestet wurden. Dabei ließ sich bislang kein Produkt identifizieren, das – hinsichtlich der Mechanik – mit der kommerziellen Methode mithalten konnte. Was die Minimierung der Wasseraufnahme von Flachsfaser-PP-Compounds angeht, konnten allerdings vielversprechende Ergebnisse verzeichnet werden, die es in nachfolgenden Untersuchungen weiter zu verfolgen gilt.

Lignin fällt jährlich zu mehr als 50 Mio. t als Neben- und Abfallprodukt an.^[13] Die Findung neuer Anwendungsgebiete mit Potential zur großtechnischen Umsetzung ist daher sowohl von wissenschaftlichem Interesse als auch im Sinne der Industrie. Lignin zeigt durch seine Verkohlungsfähigkeit beim Erhitzen sowie seine geringen Wärmefreisetzung beim Verbrennen einen flammschützenden Effekt.^[73] Wie bei allen Flammenschutzmitteln kann daher angenommen werden, dass eine bessere Verteilung im Compound die Effizienz der flammschützenden Komponente steigert.^[15] Daher wurde die Dispersität von Kraft-Lignin in PP durch chemische Modifizierung des Lignins untersucht. Hier werden – anders als beim Flachs – aufschmelzbare Moleküle modifiziert, weshalb auch Behandlungen mit langkettigen Molekülen auf ihr Potential überprüft werden sollten. Ferner sollte untersucht werden, ob die

Effizienz von Lignin als Flammschutzmittel durch die Aufbringung flammschützender Gruppen noch gesteigert werden kann.

Der Reaktionserfolg der Ligninmodifikationen wurde mittels Infrarotspektrometrie überprüft. Es wurde deutlich, dass eine Modifizierung des Lignins mit Propionsäureanhydrid bzw. die Zugabe von MAPP bei der Compoundierung zu einer herausragend besseren Verteilung des Lignins in der PP-Matrix führte. Die Bewertung der Verteilung wurde hierbei auf Grundlage lichtmikroskopischer Aufnahmen von Dünnschnitten der Compounds durchgeführt. Die Aufnahmen wurden überdies mit Hilfe einer Software grafisch ausgewertet, sodass eine analytische Betrachtung erfolgen konnte. Solche Untersuchungen sind aus früheren Arbeiten nicht bekannt.

Lignin wurde außerdem im Zuge des zugehörigen Projektes erstmals mit Phosphorpentoxid phosphoryliert, um die bereits vorhandene Flammschutzwirkung weiter zu verstärken. Eine kovalente Anbindung der Phosphorgruppen an das Lignin war dabei sehr wichtig, um durch die räumliche Nähe der Komponenten einen synergistischen Effekt zu sichern. Dieser wäre bei der Zugabe von Polyphosphat während der Compoundierung mit PP nicht gewährleistet. Das phosphorylierte Lignin wurde mittels Infrarot- und Kernspinresonanzspektroskopie untersucht. Mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie konnte im Zuge des Projektes erstmals eine kovalente Bindung der phosphorhaltigen Komponente am Lignin nachgewiesen werden. Dass sich bei der untersuchten Reaktion ein Phosphorsäureester bildet, konnte in dieser Arbeit validiert sowie weitere Veresterungsreaktionen der Säuregruppen mit Methoxygruppen des Lignins postuliert werden.

Weiterhin wurde das phosphorylierte Lignin mit Propionsäureanhydrid modifiziert, um zu testen, ob die Aufbringung von Propionsäureanhydrid, wie zuvor bei reinem Lignin, auch hier zu einer verbesserten Verteilung des Produktes im Compound mit PP führt. Aus dem gleichen Grund wurden auch Compounds von phosphoryliertem Lignin mit PP unter Zugabe von MAPP hergestellt. Im letzten Fall konnte in lichtmikroskopischen Untersuchungen eine deutliche Verbesserung der Verteilung des Lignins beobachtet werden.

Um letztendlich zu untersuchen, welche Auswirkungen die Verteilung des Lignins in der Matrix bzw. die Phosphorylierung des Lignins auf die Brandbeständigkeit des Compounds hat, wurden die Schmelzemischungen abschließend mittels Massenverlustkalorimetrie untersucht. Bei einer Beladung von 30 % Lignin wurde eine deutliche Verbesserung hinsichtlich des Maximums der Wärmeabgaberate und der abgegebenen Gesamtwärmemenge erzielt. Durch vorherige Modifizierung des Lignins mit Phosphorpentoxid wurden die Werte für das Maximum der Wärmeabgaberate sowie die abgegebene Gesamtwärmemenge nochmals merklich gesenkt. Die Verwendung von kommerziellem Haftvermittler zur feineren Verteilung des P-mod. Lignins in der Matrix wirkte sich erneut positiv auf die genannten Kennwerte aus.

Zusammenfassend konnte in diesem Teil der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass es möglich war durch die Modifizierung von Lignin eine Verbesserung der Mischbarkeit mit PP zu erreichen. Weiterhin gelang eine Phosphorylierung von Lignin sowie eine verbesserte Verteilung dieses Produktes im Compound mit PP durch die Zugabe von MAPP. Untersuchungen der Compounds mittels Massenverlustkalorimetrie wiesen letzten Endes darauf hin, dass sich sowohl die Phosphorylierung von Lignin als auch die Verbesserung der Dispersität von Lignin im Matrixpolymer positiv auf die Flammsechutzeigenschaften der Compounds auswirkten. Somit ist es gelungen das Eigenschaftsprofil eines Compounds aus PP und Lignin hinsichtlich der Flammsechutzwirkung zu verbessern.

9. Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass die Wirkung von kommerziellen Haftvermittlern für Naturfaser-PP-Compounds, trotz jahrzehntelanger Optimierung, noch immer verbesserungsfähig ist bzw. durch andere Methoden übertroffen werden kann. Besonders hinsichtlich der Wasseraufnahme von Flachsfaser-PP-Compounds konnten hier eindeutige Verbesserungen erzielt werden. In nachfolgenden Arbeiten sollte etwa versucht werden, das Faserinnere möglichst vollständig zu hydrophobieren und die durch die Zerteilung neu entstehenden Oberflächen zu charakterisieren.

Auch die Kavitätenpolymerisation erschien sehr erfolgsversprechend. Im anstehenden Projekt könnte etwa die kontrollierte Polymerisation eines auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Monomers in den Faserkavitäten und die Verpressung mit einem Biopolymer angestrebt werden, um letztendlich einen vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Werkstoff zu produzieren.

Im Falle des Lignins konnte gezeigt werden, dass die Kompatibilisierung mit einer polyolefinischen Matrix möglich ist. In nachfolgenden Arbeiten könnten beispielsweise weitere Modifizierungen auf ihre Effizienz hinsichtlich der Komponentenverträglichkeit untersucht werden. Dies gilt auch für phosphoryliertes Lignin. Ferner steht eine eindeutige Zuordnung der Signale im Kernspinresonanzspektrum von mit Propionsäureanhydrid behandeltem phosphoryliertem Lignin noch aus. Nicht Gegenstand dieser Arbeit, aber durchaus interessant, wäre auch eine genauere Untersuchung der FlammSchutzwirkung von Lignin, bzw. vielmehr die Auswirkung der Modifizierungen auf hier ablaufende Mechanismen.

10. Experimentalteil

10.1. Analytische Verfahren, Probenpräparation und –prüfung

10.1.1. Infrarotspektroskopie und -mikroskopie

Infrarotspektroskopische Messungen werden mit Hilfe eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers der Firma Nicolet vom Typ Nexus durchgeführt. Die Spektren werden in abgeschwächter Totalreflektion im Bereich von $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Detektion erfolgt mit einem Sensor für abgeschwächte Totalreflexion aus Diamant. Zur Auswertung wird die Herstellersoftware OMNIC (Version 7.3) verwendet.

Mit der Fourier-Transformations-Infrarotmikroskopie kann die räumliche Verteilung der chemischen Zusammensetzung bestimmt werden. Hierzu wird ein motorgetriebener Tisch benutzt, der die Probe entlang eines voreingestellten Musters bewegt und so das Abrastern über ein definiertes Areal ermöglicht. An jeder definierten Messstelle wird ein IR-Spektrum aufgenommen. Aus dem erhaltenen Datensatz kann folglich die Intensitätsverteilung einer bestimmten Bande über alle Messpunkte ermittelt und farblich codiert wiedergegeben werden (Konturplot). Zur Auswertung wird die Herstellersoftware OMNIC (Version 7.3) verwendet.

10.1.2. Compoundierung von Polypropylen mit Flachfasern mittels Miniextruder

Die Compoundierung wird in einem Process 11 Extruder der Firma Thermo Scientific mit korotierenden Schnecken durchgeführt. Es wird ein Temperaturprofil genutzt, welches das Material entlang der Schnecken von 170 °C im Einzugsbereich bis auf 200 °C in den Endzonen und an der Düse aufheizt. Die Schneckenkonfiguration kann in Abbildung 86 eingesehen werden.

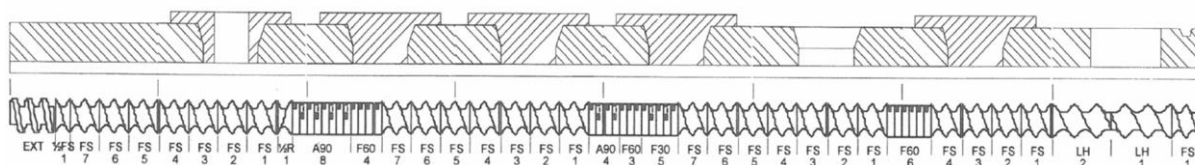


Abbildung 86: Konfiguration der zur Compoundierung im Miniextruder verwendeten Schnecken. Die Schnecken weisen im Einzugsbereich Elemente mit hoher Gangbreite auf. Die Schmelze wird anschließend über Förder- und Mischelemente geführt. Der dritten Mischelementreihe ist ein Linkelement nachgeschaltet, welches den Schmelzedruck vor der Entgasungszone absenkt. Schließlich kommen in der Druckaufbauzone Elemente mit niedriger Spalthöhe zum Einsatz.^[130]

Die Schneckendrehzahl beträgt 450 rpm. Die Beladung erfolgt mit zwei Dosiereinheiten; die Zufuhr wird über den ermittelten Durchsatz eingestellt. Die Schmelze wird kurz vor dem Austreten entgast und anschließend in ein Wasserbad geleitet. Ferner wird der Strang in einem nachgeschalteten Granulator zerkleinert und aufgefangen.

10.1.3. Herstellung von Prüfknochen mittels Babyplast

Um Prüfknochen aus Granulat herzustellen, wird eine Kolben-Spritzgussmaschine der Firma Babyplast Christmann verwendet. Das Granulat wird in einem Trichter vorgelegt. Die Plastifizierung erfolgt bei 220 °C. Mit einem Einspritzdruck von 50 bar wird das Granulat in Knochenform gebracht. Der Nachdruck beträgt 15 bar für 10 Sekunden. Nach 15 Sekunden Kühlzeit werden die Prüfknochen ausgeworfen.

10.1.4. Zugversuche mit Compounds aus Polypropylen und Flachs

Die Zugversuche der hergestellten Prüfknochen werden mit Hilfe einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick Roell durchgeführt. Die Knochen werden zwischen Prüfbacken eingespannt, deren Zuhaltedruck mittels Stellschrauben manuell regelbar ist. Die Prüfung erfolgt mit einer konstanten Weglängenänderung von 2,5 mm/min. Zur Kraftaufnahme wird eine Kraftmessdose mit einer maximalen Zugkraft von 2,5 kN verwendet. Der E-Modul wird mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min im Bereich von 0,05 bis 0,25 % Dehnung und einer Vorkraft von 5 N bestimmt.

10.1.5. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Flachsfasern

Die Fasern werden auf einem Objektträger mit Hilfe eines Lichtmikroskops der Firma Olympus vom Typ BX50 bei 5-facher Vergrößerung untersucht. Die Steuerung des Gerätes erfolgt mit Hilfe der Herstellersoftware analySIS auto (Version 5.1).

10.1.6. Rasterelektronenmikroskopie

Die Aufnahmen werden an einem Gerät der Firma Topcon mit der Modellbezeichnung SM300 durchgeführt. Proben werden zuvor mit Graphitklebepads auf Trägern befestigt und durch eine Beschichtung mit Gold binnen 180 s leitfähig gemacht. Die Steuerung des Gerätes erfolgt mit der Software SM300 Application (Version 1.20) des Herstellers.

10.1.7. Compoundierung von Polypropylen mit Flachsfasern zur Herstellung von Prüfknochen mittels Mikroextruder

Die Compoundierung wird in einem micro 5 Extruder der Firma DSM mit 3 g Material je Durchgang durchgeführt; Compounds werden mit einer Zusammensetzung von 80 % Polypropylen und 20 % Flachs hergestellt. Die Verweilzeit beträgt 30 s bei 200 °C und einer Schneckendrehzahl von 150 rpm. Die austretende Schmelze wird mit einer Kolbenpistole aufgefangen und mittels Luftdruck zu Knochen gespritzt. Die Temperatur der Pistole beträgt 200 °C, während das Werkzeug bei 40 °C gehalten wird. Für den Vergleich mit dem industriellen Standard werden 5 % des Polypropylens mit Licocene 7452 ersetzt. Bei den Experimenten mit Peroxid werden 0,2 % Peroxan BIB-I der Firma Pergan on top zugegeben. Im Falle der Verwendung von Irgacure werden 2 % einer 1:1-Mischung aus Irgacure 184 und Irgacure 819 on top zugegeben und die resultierenden Prüfkörper für 1 Minute in einem UV-Cube bestrahlt.

10.1.8. Größenausschlusschromatographie

Die Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie wird zur Bestimmung von Molmassen herangezogen. Dabei kommt ein Hochtemperaturchromatograph PL 220 der Firma Polymer Laboratories zum Einsatz. Die Proben werden bei 150 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Die Messung erfolgt mit einem Injektionsvolumen von 200 µL bei einer Temperatur von 150 °C. Die Flussrate beträgt 1 mL/min. Als stationäre Phase werden drei PL gel Olexis-Säulen, die mit engverteilten Polystyrolstandards der Firma Polymer Standards Services GmbH kalibriert sind, verwendet. Die Steuerung und Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe der Software „WinGPC Unity“ des Geräteherstellers. Die Proben werden jeweils doppelt bestimmt.

10.1.9. Faserlängenbestimmung

Die Bestimmungen der Faserlängen wurden von Celabor (Herve, Belgien) durchgeführt. Fasern werden hierfür auf einem Kunststofffilm aufgebracht, welcher durch Anlegen eines Vakuums reißt und die Fasern dabei auf eine Glasplatte zieht. Dabei werden, mit Hilfe einer Kamera, die Formfaktoren der Fasern erfasst. Zur Eliminierung der überlappenden Fasern kommt ein spezieller Algorithmus zum Einsatz. Die übrigen Fasern werden verwendet, um die gewünschten Informationen zu erhalten.^[52]

10.1.10. Mikro-Computertomographie

Die Mikro-Computertomographie wird als bildgebendes Verfahren zur Untersuchung von Probekörpern verwendet. Die Durchführung erfolgt mit Hilfe eines SkyScan 1072-100 der Firma Bruker. Die Messungen werden mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV bei einer Stromstärke von 98 μ A durchgeführt. Als Röhre kommt eine Hamamatsu L7901-01 zum Einsatz. Während der Messung erfolgt die Probendrehung um 180° in Schritten von 0,45°. Das Gerät wird mit der Herstellersoftware TomoNT (Version 3.14.0.0) bedient. Die Rekonstruktion erfolgt mit der Software NRecon (Version 1.6.10.2; GPUReconServer 1.6.10.1), die Visualisierung mit CTvox (Version 3.0.0 r1114). Beide Programme werden ebenfalls von Bruker bereitgestellt.

10.1.11. Wasseraufnahme

Methode 1:

Zur Ermittlung der Wasseraufnahme werden die Substanzen unter vermindertem Druck bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend werden sie in einen Exsikkator überführt und für 24 Stunden über Phosphorpentoxid bei vermindertem Druck gelagert. Im Anschluss wird das Phosphorpentoxid gegen Wasser ausgetauscht und die Substanzen in regelmäßigen Abständen gewogen.

Methode 2:

Zur Ermittlung der Wasseraufnahme werden die Substanzen unter vermindertem Druck bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend werden sie in einen Exsikkator überführt und für 24 Stunden über Phosphorpentoxid bei vermindertem Druck gelagert. Im Anschluss werden die Proben in mit Wasser befüllte Schnappdeckelgläser überführt, die Gläser verschlossen und für zwei Wochen gelagert. Die Proben werden anschließend oberflächlich von Wasser befreit und gewogen.

10.1.12. Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Für die Analysen mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie wird ein System aus Pyrolysator (PY-2020iD), Autosampler (AS-1020E) und Cryotrap (MJT-1030Ex) der Firma Frontier Lab verwendet. Die Gaschromatographie und Massenspektrometrie wird mit einem Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Konstrukt (QP2010 Plus) der Firma Shimadzu durchgeführt. Als Säule dient eine Ultra-Alloy 5 der Firma Frontier Lab (Länge: 30 m,

Innendurchmesser: 0,25 mm, Beschichtung: Polyphenylmethylsiloxa). Als Trägergas kommt Helium zum Einsatz. Es werden 300 µg Probe eingesetzt, die bei 320 °C injiziert werden. Die Pyrolysetemperatur beträgt 550 °C; die Pyrolysezeit liegt bei 5 Minuten. Die Auswertung erfolgt mit der Software GCMSsolution (Version 2.70).

10.1.13. Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Analysen werden mit einer TGA Q500 der Firma TA Instruments durchgeführt. Die Proben werden unter Stickstoff mit 10 K pro Minute von 35 auf 700 bzw. 800 °C erhitzt. Zwischen den Messungen wird die Probekammer für 10 Minuten gekühlt. Das Gerät wird mit Hilfe der Herstellersoftware zur Q-Serie (Version 2.3) bedient. Zur Auswertung wird die Software Universal Analysis 2000 (Version 4.2E) der Firma TA Instruments verwendet.

10.1.14. Argyropoulos ³¹P Kernspinresonanzspektroskopie

Die Hydroxylgruppenanalyse des Lignins wird am Ecole Nationale Supérieure de Chemie de Lille mit Hilfe der ³¹P Kernspinresonanzspektroskopie nach Granata et al. durchgeführt.^[104, 116] Dabei werden OH-Gruppen des Lignins mit einem Phospholan umgesetzt und deren Anzahl sowie chemische Umgebung aus dem Kernspinresonanzspektrum abgeleitet.

10.1.15. Compoundierung von Polypropylen mit Lignin zur Herstellung von Prüfknochen

Die Compoundierung wird in einem micro 5 Extruder der Firma DSM mit 3 g Material je Durchgang durchgeführt; Compounds werden mit einer Zusammensetzung von 90 % Polypropylen und 10 % Lignin hergestellt. Die Verweilzeit beträgt 30 s bei 190 °C und einer Schneckendrehzahl von 150 rpm. Die austretende Schmelze wird mit einer Kolbenpistole aufgefangen und mittels Luftdruck zu Knochen gespritzt. Die Temperatur der Pistole beträgt 160 °C, während das Werkzeug bei 40 °C gehalten wird. Für den Vergleich mit dem industriellen Standard werden 5% des Polypropylens mit Licocene 7452 ersetzt.

10.1.16. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Compounds

Aus den Backen mit dem Anguss der hergestellten Prüfknochen werden am Mikrotom Dünnschnitte ($50\text{ }\mu\text{m}$) orthogonal zur Spritzrichtung angefertigt. Diese werden auf einem Objektträger in ein transparentes Harz eingebettet und nach dem Aushärten mit Hilfe eines Lichtmikroskops der Firma Olympus vom Typ BX50 bei 5-facher Vergrößerung auf die Größe der Lignindomänen untersucht. Die Domänengrößen werden mit Hilfe der Software analySIS auto (Version 5.1) ermittelt und verglichen.

10.1.17. Zugversuche mit Compounds aus Polypropylen und Lignin

Die Zugversuche der hergestellten Prüfknochen werden mit Hilfe einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick Roell durchgeführt. Die Knochen werden zwischen pneumatischen Prüfbacken mit einem Zuhaltedruck von 2 bar eingespannt und mit einer konstanten Weglängenänderung von $2,5\text{ mm/min}$ geprüft. Zur Kraftaufnahme wird eine Kraftmessdose mit einer maximalen Zugkraft von $2,5\text{ kN}$ verwendet. Der E-Modul wird mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min im Bereich von $0,05$ bis $0,25\text{ }\%$ Dehnung und einer Vorkraft von $1,5\text{ N}$ bestimmt.

10.1.18. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen werden von der Analytische Laboratorien GmbH in Lindlar durchgeführt. Die Bestimmung der Phosphormenge erfolgt photometrisch als Phosphormolybdänblau nach Aufschluss mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

10.1.19. Kernspinresonanzspektroskopische Aufnahmen von (modifiziertem) Lignin

Die NMR-Spektren der Lignine werden mit einem Bruker Ultrashield 300 aufgenommen. Hierzu werden für ^1H -Spektren 20 mg und für ^{31}P -Spektren 50 mg Substanz in $0,7\text{ mL}$ DMSO- d_6 gelöst.

Die ^1H -Spektren werden mit 32k Datenpunkten über eine Spektralbreite von 6 k Hz erzeugt. Die Relaxationszeit beträgt 5 s . Das Spektrum wird über 8 Pulsen ermittelt.

Die ^{31}P -Spektren werden mit 65k Datenpunkten über eine Spektralbreite von 24 k Hz erzeugt. Die Relaxationszeit beträgt 2 s . Das Spektrum wird über 1024 Pulse ermittelt.

Messungen mittels Heteronuclear Multiple Bond Correlation werden mit 2k Datenpunkten in der direkten Dimension (^1H , Spektralbreite 4 k Hz) und 800 Datenpunkten in der indirekten Dimension (^{31}P , Spektralbreite 6080 Hz) erzeugt. Die Relaxationszeit beträgt $1,5\text{ s}$. Das

Spektrum wird über 128 Pulse ermittelt. Mittels Zero-Filling werden beide Dimensionen auf 1k Datenpunkte erweitert.

Das Gerät wird mit der Herstellersoftware Topspin (Version 3.2) gesteuert. Die Bearbeitung der Spektren erfolgt mittels MestReNova (Version 10.0.0-14381). Die Verschiebungen ergeben sich in Abhängigkeit von internen Standards ($\delta = 2,5$ ppm im Falle von DMSO- d_6 in ^1H -Spektren; $\delta = 0$ ppm im Falle von Phosphorsäure in ^{31}P -Spektren).

10.1.20. Massenverlustkalorimetrie

Experimente zur Wärmeabgabe beim Verbrennungsprozess werden mit Hilfe eines Massenverlustkalorimeters am Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille nach ASTM E906 durchgeführt. Dabei können durch Ermittlung der von Proben beim Erhitzen freigesetzten Wärme Rückschlüsse auf die Effizienz von eingesetzten Flammenschutzmitteln gezogen werden.

10.2. Modifizierung von Flachs zur Adhäsionsverbesserung zwischen Faser und Matrix und mechanische Prüfung von Compounds

Fasern werden auf verschiedene Weisen modifiziert und, wie zuvor beschrieben, verarbeitet bzw. vermessen. Die folgenden Unterkapitel enthalten Informationen über die Modifikationen und Reaktionsschemata sowie infrarotspektroskopische Ergebnisse und Ergebnisse der Zugversuche.

10.2.1. Vermessung von reinem Polypropylen (LyondellBasell; Moplen HP500N) als Referenzmaterial

Im Falle des reinen Polypropylens ist keine Modifizierung nötig. Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus reinem Moplen HP500N (Polypropylen).

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
774 ± 26	$34,2 \pm 1,2$

10.2.2. Reinigung von Flachs mit Cyclohexan

50 g Flachsfasern werden in 1 L Cyclohexan über 24 Stunden gerührt. Anschließend werden die Fasern mittels Filtration vom braun getrübbten Lösungsmittel befreit und mit viel Cyclohexan nachgespült. Die Fasern werden dann bei vermindertem Druck und 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 4: Zuweisung von Signalen aus Infrarotspektren von gewaschenem Flachs.^[105, 131-135]

Signal-Wellenlänge [cm ⁻¹]	Vibrationszuordnung	Signal-Herkunft
3332	OH Streckschwingung	Cellulose, Hemicellulose
2919	CH symmetrische Streckschwingung	Cellulose, Hemicellulose
2854	CH symmetrische Streckschwingung	Cellulose, Hemicellulose
1728	C=O Streckvibration	Pektin, Wachs
1605	OH Biegeschwingung	Absorbiertes Wasser
1513	C=C aromatische Streckschwingung	Lignin
1423	HCH u. OCH planare Biegeschwingungen	Cellulose
1372	Planare CH Biegeschwingung	Cellulose, Hemicellulose
1316	CH ₂ Schaukelschwingung	Cellulose
1242	C=O und G Ring Streckschwingung	Lignin
1206	C-O-C symmetrische Streckschwingung	Cellulose, Hemicellulose
1153	C-O-C asymmetrische Streckschwingung	Cellulose, Hemicellulose
1024	C-C, C-OH, CH Vibrationsschwingung	Cellulose, Hemicellulose
896	COC, CCO und CCH Deformations- und Streckschwingung	Cellulose
658	C-OH nicht planare Biegeschwingung	Cellulose

Tabelle 5: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und unmodifiziertem Flachs.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
1217 ± 21	32,4 ± 1,2

10.2.3. Vermessung des industriellen Standards als Referenzmaterial

Im Falle des industriellen Standards (Compound aus Polypropylen mit unmodifizierten Fasern und Licocene 7452) ist keine Modifizierung nötig. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Zugversuche aufgeführt.

Tabelle 6: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen, unmodifizierten Fasern und Licocene 7452.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
1300 ± 43	39,3 ± 1,1

10.2.4. Modifizierung von Flachs mit Essigsäureanhydrid

Die Acetylierung des Flachses wird in Anlehnung an Mwaikambo et al. durchgeführt.^[136] Hierzu werden 5 g Flachsfasern in einem 250 mL Rundkolben in 200 mL Essigsäureanhydrid vorgelegt. Als Katalysator werden 2 mL konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und das Gemisch für 3 Stunden gerührt. Die Fasern werden anschließend mit viel Aceton gewaschen und das Produkt bei 60 °C und vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank gelagert.

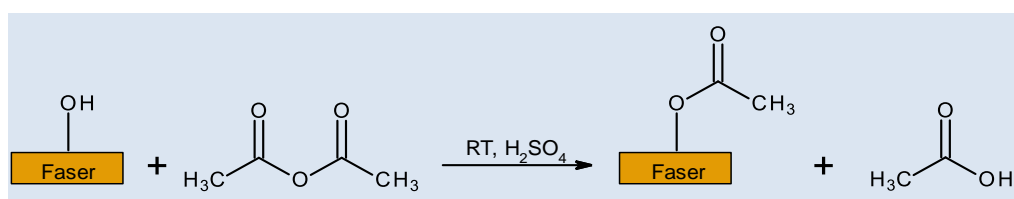


Abbildung 87: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Essigsäureanhydrid.

IR-Spektrum: 3336, 2900, **1741**, 1644, 1541, 1509, **1427**, 1368, 1315, **1221**, 1156, 1092, 899, 660, 599 cm^{-1} .

Tabelle 7: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und acetyliertem Flachs.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
1069 ± 20	27,8 ± 1,4

10.2.5. Modifizierung von Flachs mit Propionsäureanhydrid

5 g Flachsfasern werden in einem 250 mL Rundkolben mit Rührfisch in einer 10 volumenprozentigen Lösung von Propionsäureanhydrid in Xylol mit 1 mL 1-Methylimidazol versetzt. Das Gemisch wird nach Aufsetzen eines Rückflusskühlers für 24 Stunden auf 55 °C erwärmt. Die Fasern werden anschließend mit viel Aceton gewaschen und das Produkt bei 60 °C und vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank gelagert.

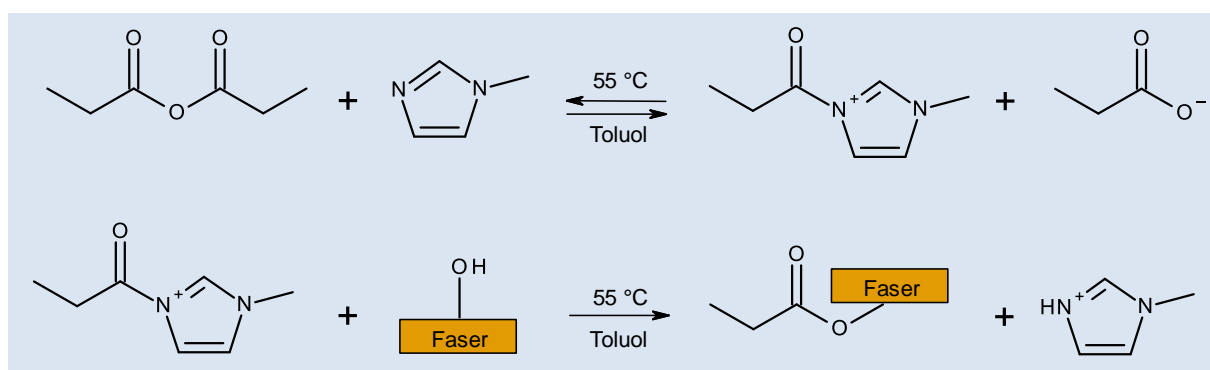


Abbildung 88: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Propionsäureanhydrid. Als Katalysator kommt 1-Methylimidazol zum Einsatz.

IR-Spektrum: 3329, 2925, 2855, **1732**, 1606, 1511, **1459**, 1422, 1363, 1319, 1232, 1162, 1023, 894 cm^{-1} .

Tabelle 8: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Propionsäureanhydrid-modifiziertem Flachs.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
1253 ± 108	36,5 ± 0,8

10.2.6. Modifizierung von Flachs mit Fettsäuren

5 g Flachsfasern werden mit 0,5 g Palmitinsäurechlorid bzw. 0,5 g Palmitinsäuremethylester in einem 500 mL Rundkolben mit Rührfisch und Rückflusskühler in 250 mL Toluol gerührt. Es werden 0,29 g Pyridin als Säurefänger und im Falle des Methylesters zudem 0,2 g Toluolsulfonsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4 Stunden auf 115 °C erhitzt. Die Fasern werden anschließend durch Filtration vom Lösemittel befreit und mit Toluol, Aceton, Ethanol und Wasser gewaschen. Anschließend wird der Flachs bei 60 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

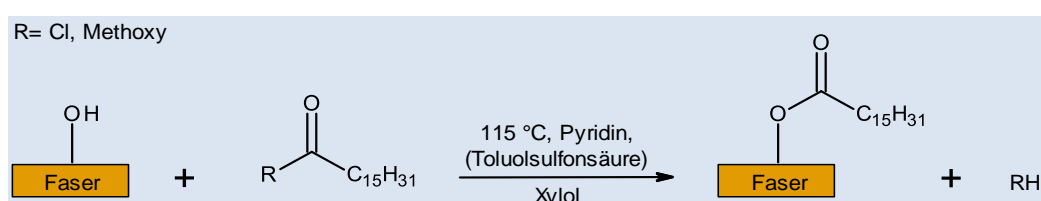


Abbildung 89: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Palmitinsäurechlorid bzw. Palmitinsäuremethylester.

IR-Spektrum: 3341, 2921, 2857, **1731**, 1633, 1510, 1425, 1370, 1318, 1242, 1155, 1101, 1029, 897, 661 cm⁻¹.

Tabelle 9: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Palmitinsäurechlorid-modifiziertem Flachs.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
1241 ± 21	30,6 ± 0,7

10.2.7. Modifizierung von Flachs mit Alkylketendimer

5 g Flachsfasern werden in einem Becherglas mit Rührfisch zur Benetzung in 100 mL einer 10 volumenprozentigen Lösung von Perglutin K2[®] (BK Giulini Chemie GmbH & Co. OHG) in Wasser gerührt. Die Fasern werden durch Absieben vom Lösungsmittel getrennt und die Reaktion über 90 Minuten bei 125 °C im Trockenschrank durchgeführt. Die Fasern werden anschließend bei 60 °C und vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

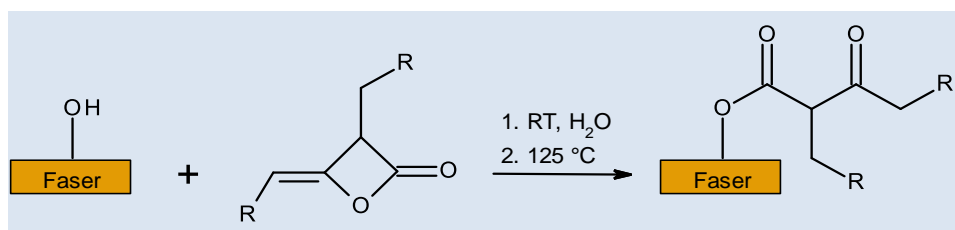


Abbildung 90: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Perglutin K2.

IR-Spektrum: 3328, **2917**, **2850**, 1721, 1630, **1463**, 1425, 1368, 1317, 1241, 1154, 1102, 1026, 896, 658 cm⁻¹.

Tabelle 10: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Perglutin K2[®]-modifiziertem Flachs.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
1044 ± 45	29,7 ± 1,1

10.2.8. Silanisierung von Flachs

5 g Flachsfasern werden in einem 250 mL Rundkolben aus Kunststoff mit Rückflusskühler und Rührfisch für 1 Stunde in 150 mL einer 10 volumenprozentigen Lösung aus Dynasylan® 1189, Dynasylan® 9116 bzw. Dynasylan® 9896 in Cyclohexan bei 50 °C gerührt. Die Fasern werden anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel befreit und mit THF und Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgt unter vermindertem Druck bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz.

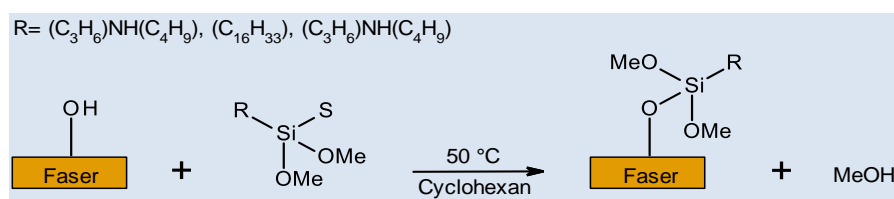


Abbildung 91: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Trimethoxysilanen aus der Dynasylan®-Reihe der Evonik Industries AG.

IR-Spektrum: 3335, 2901, 1732, 1624, 1511, 1425, 1367, 1315, 1243, 1202, 1154, 1026, 896 662 cm⁻¹.

1 g modifizierte Fasern werden in 50 mL Ethanol mit 2 mg Fluoresceinisothiocyanat und 1 Tropfen Triethylamin versetzt. Das Gemisch wird für 3 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die Fasern werden mittels Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit viel Ethanol gewaschen. Die Fasern werden bei 60 °C unter vermindertem Druck getrocknet und der Erfolg der Reaktion mit einer UV-Lampe überprüft.

Tabelle 11: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Dynasylan 1189-modifiziertem Flachs.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
1147 ± 27	32,1 ± 0,5

10.2.9. Modifizierung von Flachs mit Maleinsäureanhydrid gepfropftem Polypropylen

0,657 g Maleinsäureanhydrid gepfropftes PP (Licocene[®] 7452 der Clariant AG) werden in einem 250 mL Rundhalskolben mit Rührfisch und Rückflusskühler unter Erhitzen und Rühren in 100 mL Xylol gelöst. Anschließend werden 5 g Flachsfasern zugegeben und das Gemisch für 5 Stunden bei 140 °C gekocht. Die Fasern werden heiß filtriert und durch Nachwaschen mit heißem Xylol von verbliebenen, ungebundenen Reaktanden befreit. Der Flachs wird bei 60 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

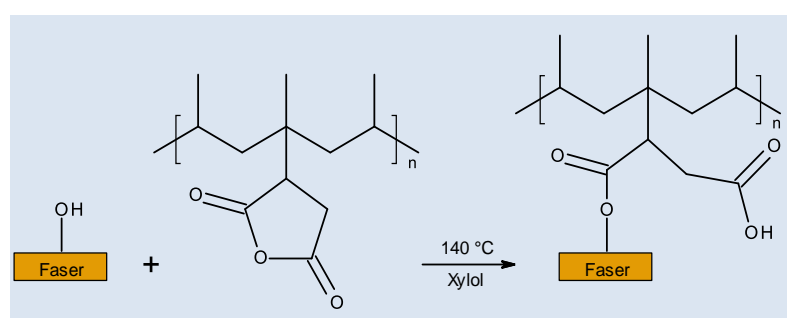


Abbildung 92: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Licocene aus der Produktreihe der Clariant AG. Eine Reaktion der freien Säuregruppe mit einer weiteren OH-Gruppe ist möglich (vgl. Abbildung 6).

IR-Spektrum: 3342, 2954, 2920, 2875, 2841, 1732, 1606, 1509, 1455, 1423, 1374, 1317, 1233, 1151, 1027, 896, 658 cm⁻¹.

Tabelle 12: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Licocene 7452-modifiziertem Flachs.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
1268 ± 26	38,2 ± 1,4

10.2.10. Modifizierung von Flachs mit Maleinsäureanhydrid

Die Modifizierung des Flachses mit Maleinsäureanhydrid wird in Anlehnung an Borysiak et al. durchgeführt.^[137] In einem 250 mL Kolben mit Rückflusskühler und Rührfisch werden 5 g Flachsfasern in 150 mL einer 1 M Lösung von Maleinsäureanhydrid in Xylol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird über 6 Stunden auf 150 °C erhitzt. Die Fasern werden anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe einer Soxhletapparatur extrahiert. Als Auszugsmittel wird ein 2:1-Gemisch aus Ethanol und Aceton verwendet. Die Extraktion wird über 20 Stunden durchgeführt. Der Flachs wird anschließend bei 60 °C und vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

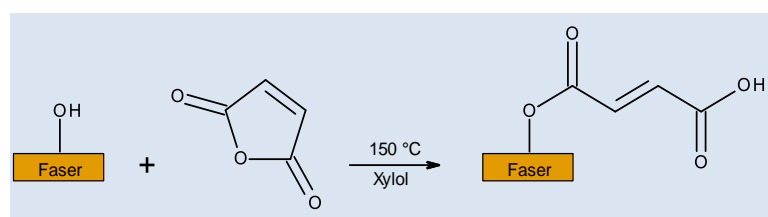


Abbildung 93: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Maleinsäureanhydrid. Aufgrund der Struktur des Maleinsäureanhydrides ist theoretisch eine Mehrfachsubstitution oder Vernetzung möglich.

IR-Spektrum: 3344, 2936, 2902, **1724**, 1636, 1510, 1418, 1370, 1316, 1210, 1160, 1033, 900, 658 cm⁻¹.

Tabelle 13: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Maleinsäureanhydrid-modifiziertem Flachs. Das Experiment wurde unter Zusatz von Peroxid sowie Irgacure wiederholt.

Zusatz	Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
-	1245 ± 6	36,0 ± 0,5
Peroxid	1169 ± 49	33,0 ± 0,9
Irgacure	1071 ± 87	31,1 ± 0,7

10.2.11. Modifizierung von Flachs mit Undecylensäurechlorid

In einem 250 mL Rundhalskolben mit Rührfisch und Rückflusskühler werden 5g Flachsfasern in 150 mL Toluol vorgelegt. Es werden 4 g Undecylensäurechlorid sowie 2 mL Pyridin zugefügt und das Gemisch für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden erneut 2 mL Pyridin zugegeben und für 48 Stunden weitergerührt. Die Fasern werden dann durch Filtration vom Lösungsmittel befreit und mit Toluol, Aceton, Wasser und Ethanol gewaschen. Der Flachs wird dann bei 60 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

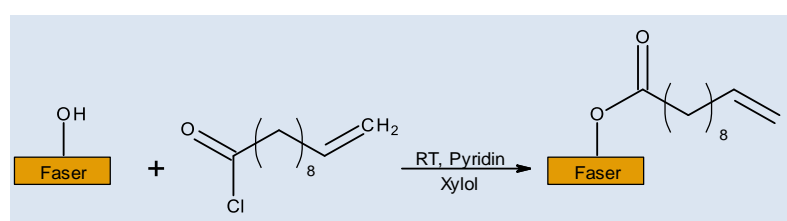


Abbildung 94: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Undecylensäurechlorid.

IR-Spektrum: 3342, 2925, 2856, **1736**, 1638, 1608, 1508, 1457, 1423, 1370, 1318, 1232, 1156, 1033, 903, 665 cm⁻¹.

Tabelle 14: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Undecylensäurechlorid-modifiziertem Flachs. Das Experiment wurde unter Zusatz von Peroxid sowie UV-Härter wiederholt.

Zusatz	Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
-	1113 ± 49	29,5 ± 1,
Peroxid	1029 ± 134	30,7 ± 1,9
UV-Härter	921 ± 70	30,8 ± 1,5

10.2.12. Extraktion von faserverstärktem Polypropylen

Um Fasern oder Polymer nach der Verarbeitung analysieren zu können, werden die hergestellten Knochen in eine Extraktionshülse gegeben. Die Hülse wird in einer, mit Alufolie ummantelten, Soxhletapparatur mit Xylol als Schleppmittel so lange unter Erhitzen extrahiert, bis das Polymer vollständig in Lösung gegangen ist. Der Flachs wird dann bei 60 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

10.3. Reduzierung der Wasseraufnahme von flachsfaserverstärktem Polypropylen durch intrinsische Polymerisation

Die Wasseraufnahmeversuche werden mit zwei verschiedenen Flachstypen – geschwungenem Flachs und Flachsgarn – durchgeführt. Die Fasern werden vorerst gewogen und bei 60 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Die Gewichtsveränderung wird dokumentiert.

Tabelle 15: Wasserverlust von Flachsfasern während dem Trocknungsprozess.

Fasertyp	Flachsstroh	Flachsgarn
Fasergewicht [g]	11,32	16,74
nach 24 h	10,439	15,509
nach 48 h	10,399	15,422
nach 56 h	10,399	15,423
Gewichtsverlust [g]	0,921	1,317
Gewichtsverlust [%]	8,14	7,87

Je 0,5 g Fasern werden – um eine Aufnahme von Wasser zu vermeiden – schnell in ein Schlenkrohr mit Rührfisch umgewogen und dieses mit einem Septum verschlossen. Über den Hahnaufsatz wird umgehend Vakuum gezogen und das Rohr samt Fasern 3 Mal vorsichtig unter Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff geflutet. Danach werden die Fasern über 16 Stunden unter Vakuum stehen gelassen. Da die über die Dichten von Wasser und Methacrylsäuremethylester berechnete Mengen an Monomer für die Befüllung aller Kavitäten zu gering sind, um die benötigte Verteilung der Flüssigkeit in den Fasern zu gewährleisten, wird jeweils 1 mL (Flachsstroh) bzw. jeweils 2 mL (Flachsgarn) entstabilisierter Methacrylsäuremethylester mit 2 Gew.-% Azobis(isobutyronitril) mit Hilfe einer Spritze durch das Septum zugegeben. Die Fasern werden anschließend mit Hilfe des Rührfisches mit der Flüssigkeit vermengt, der Druck im Schlenkrohr auf Normaldruck erhöht und so lange weiter vermengt, bis keine stehende Flüssigkeit mehr zu erkennen ist. Die Rohre werden über 24 Stunden zum Einwirken des Monomers stehen gelassen. Danach wird überschüssiges Monomer mit einem Filterpapier vorsichtig von der Faseroberfläche abgetupft. Dabei wird mehr als die Hälfte des Monomers wieder entfernt. Die Rohre werden ferner wieder verschlossen und das Monomer in den Kavitäten durch Erhitzen auf 60 °C im Trockenschrank über 30 Stunden auspolymerisiert. Überschüssiges Monomer wird anschließend nach dem Entfernen des Septums bei 120 °C Ölbadtemperatur zur Abreaktion gebracht bzw. aus dem Schlenkrohr ausgedampft. Die Fasern werden dann für 24 Stunden erneut bei 60 °C unter

vermindertem Druck gelagert. Der Flachs wird mittels Infrarotspektroskopie, thermogravimetrischer Analyse und Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie untersucht. Die auspolymerisierten Fasern werden in Wasseraufnahmetests mit reinen Fasern verglichen.

IR-Spektrum: 3341, 2921, 2856, **1731**, **1659**, **1636**, **1597**, **1508**, **1454**, 1430, 1597, 1508, 1454, 1430, 1371, 1319, **1235**, 1151, 1102, 1030, 892, 820, 661 cm^{-1} .

Der Faser- und Polymeranteil wird mit Hilfe der Diagramme aus den thermogravimetrischen Analysen ermittelt. Dafür werden TGA-Kurven von reinem Polymethylmethacrylat sowie der reinen Faser aufgenommen. Die Kurven werden über die jeweilige Einwaage normiert. Anschließend wird eine Kurve von PMMA gefüllten Fasern durch anteilige Kombination aus den Kurven der Einzelmaterialien simuliert. Die Anteile werden dabei so gewählt, dass der Fehler zwischen simulierter und gemessener Kurve minimal wird. Die Lösung erfolgt durch Konvergenz und liefert die Zusammensetzung des gemessenen Materials.

10.4. Homogenisierung von Lignin-PP-Compounds durch chemische Modifizierung von Lignin und Phosphorylierung von Lignin zur Verbesserung der FlammSchutzwirkung

Lignin wird auf verschiedene Weisen modifiziert und, wie zuvor beschrieben, verarbeitet bzw. vermessen. Die folgenden Unterkapitel enthalten Informationen über die Modifikationen und Reaktionsschemata, infrarotspektroskopische Ergebnisse sowie Ergebnisse der Kernspinresonanzexperimente und Zugversuche.

10.4.1. Vermessung von reinem Polypropylen (Borealis; HG430MO) als Referenzmaterial

Tabelle 16: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Licocene 7452-modifiziertem Flachs.

Elastizitätsmodul	Streckspannung [MPa]
803 ± 17	29,2 ± 0,1

10.4.2. Vermessung des Compounds mit unmodifiziertem Lignin als Referenzmaterial

Für alle nachfolgenden Versuche wird ein Kraft-Lignin der UPM-Kymmene Oyi AG verwendet. Das Lignin wird vor dem Einsatz für 2 Tage bei 60 °C und vermindertem Druck getrocknet. Dabei entweichen 35 % Wasser.

Tabelle 17: Zuweisung von Signalen aus Infrarotspektren von getrocknetem Lignin.^[105, 138-142]

Signal-Wellenlänge [cm ⁻¹]	Vibrationszuordnung
3394	OH Streckschwingung +Wasser
2937	Symmetrische Streckschwingung aliphatischer CH
2844	Symmetrische Streckschwingung aliphatischer CH
1705	Unkonjugierte C=O Streckschwingung
1596	Aromatische CH Streckschwingung
1510	Aromatische CH Streckschwingung
1457	CH Deformationsschwingung
1426	CH planare Deformation mit aromatischer Ringstreckung
1366	C-O Streckschwingung von Syringyl-Elementen
1266	C-O Streckschwingung von Guaiacyl-Elementen
1212	Aromat C-O (Guaiacyl- und Syringyl-Elemente)
1147	Guaiacyl und Syringyl CH Streckschwingung
1127	Guaiacyl und Syringyl CH Streckschwingung
1080	C-O Streckschwingung sekundärer Alkohole
1030	C-O Streckschwingung primärer Alkohole
1030	Guaiacyl und Syringyl CH Streckschwingung
854	Nicht planare C-H Streckschwingung

Tabelle 18: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und unmodifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
828 ± 26	25,3 ± 0,6

Tabelle 19: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Moplen HP500N und verschiedenen Ligninkonzentrationen.

Anteil Lignin [%]	Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
0	773 ± 16	$28,9 \pm 0,5$
1	762 ± 16	$28,2 \pm 0,9$
5	792 ± 16	$27,1 \pm 0,2$
10	800 ± 9	$26,0 \pm 0,7$
20	881 ± 14	$24,0 \pm 0,3$

10.4.1. Vermessung des industriellen Standards als Referenzmaterial

Tabelle 20: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen, unmodifizierten Fasern und Licocene 7452.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
869 ± 21	28,2 ± 0,9

10.4.2. Modifizierung von Lignin mit Essigsäureanhydrid

Die Modifizierung von Lignin mit Essigsäureanhydrid wird in Anlehnung an *Thielemans et al.*^[143] durchgeführt. Hierzu werden 10 g Kraft-Lignin und 20 g Essigsäureanhydrid mit einem Rührfisch in einem 250 mL Rundkolben mit 0,5 mL 1-Methylimidazol versetzt. Nach der Zugabe von 35 mL 1,4-Dioxan entsteht eine rührbare Lösung. Der Kolben wird drei Mal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Die Mischung wird auf 50 °C erhitzt und für 22 Stunden gerührt.

Anschließend wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mit 120 mL Ethylether gequenchet. Der ausfallende Feststoff wird vier Mal abfiltriert, mit Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Die Etherphase wird zur Entfernung des Methylimidazols drei Mal mit je 100 mL Wasser extrahiert. Im Anschluss werden zur Etherphase 100 mL Cyclohexan gegeben und der ausgefällte Feststoff abfiltriert. Die Festphasen werden vereinigt und bei 60 °C und vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 9,45 g Produkt erhalten.

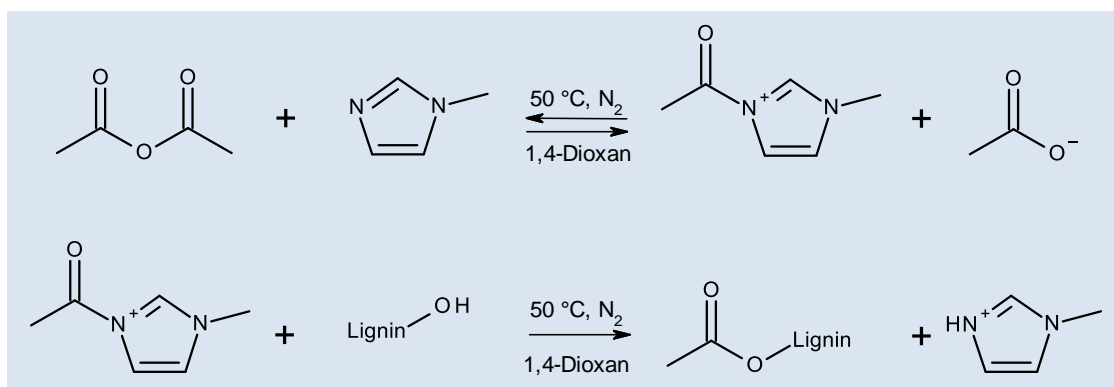


Abbildung 95: Reaktionsschema zur Synthese von mit Essigsäureanhydrid modifiziertem Lignin nach *Thielemans et al.*^[143]

IR-Spektrum: 2934, 2847, 1761, 1739, 1592, 1505, 1461, 1417, 1368, 1193, 1144, 1084, 1035, 855 cm⁻¹.

Tabelle 21: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Essigsäureanhydrid-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
778 ± 13	25,6 ± 0,2

10.4.3. Modifizierung von Lignin mit Methacrylsäureanhydrid

Die Modifizierung von Lignin mit Methacrylsäureanhydrid wird in Anlehnung an *Thielemans et al.*^[143] durchgeführt. Hierzu werden 30 mL einer 60:1 Mischung von Methacrylsäureanhydrid (31,25 g) zu 1-Methylimidazol (0,52 g) mit 25 mL 1,4-Dioxan in einem 250 mL Rundkolben mit Rührfisch vorgelegt und 5 g Lignin zugegeben. Der Kolben wird anschließend 3 Mal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Die Mischung wird dann für 22 Stunden bei 50 °C gerührt.

Die Reaktionsmischung wird nach Ende der Reaktion abgekühlt und mit 130 mL Diethylether gequenchet. Der ausfallende Feststoff wird vier Mal mit Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Das 1-Methylimidazol wird durch dreimaliges Extrahieren der Etherphase mit Wasser entfernt. Die Etherphase wird anschließend mit 130 mL Cyclohexan versetzt, wobei erneut Feststoff ausfällt, welcher ebenfalls abfiltriert wird.

Das vereinigte Produkt wird bei 60 °C und vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 8,98 g braunes Produkt erhalten.

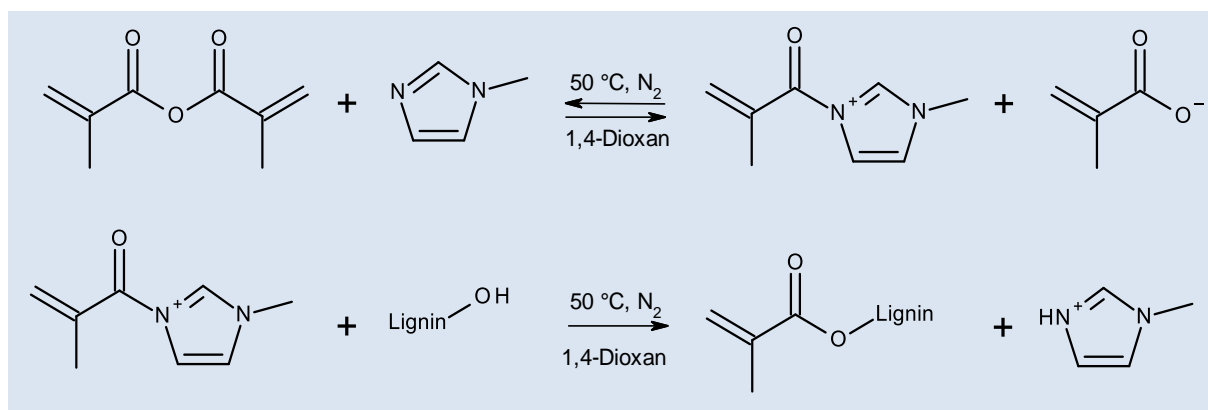


Abbildung 96: Reaktionsschema zur Synthese von mit Methacrylsäureanhydrid modifiziertem Lignin nach *Thielemans et al.*^[143]

IR-Spektrum: 2928, 2852, **1739**, **1723**, 1635, 1597, 1510, 1456, 1374, 1286, 1248, 1150, **1101**, 1074, 1030, 866 cm⁻¹.

Tabelle 22: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Methacrylsäureanhydrid-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
806 ± 5,9	26,4 ± 0,1

10.4.4. Modifizierung von Lignin mit Propionsäureanhydrid

Die Modifizierung von Lignin mit Propionsäureanhydrid wird in Anlehnung an *Thielemans et al.*^[143] durchgeführt. 10 g Lignin werden mit 20 g Propionsäureanhydrid, 0,5 mL 1-Methylimidazol und 45 mL 1,4-Dioxan in einem 250 mL Rundkolben mit Rührfisch drei Mal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Die Mischung wird auf 50 °C erhitzt und für 24 Stunden gerührt.

Die Reaktionsmischung wird anschließend abgekühlt und mit 200 mL Diethylether gequenchet. Der ausfallende Feststoff wird drei Mal mit Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Die Etherphase wird drei Mal mit je 200 mL Natriumchlorid-Lösung zur Entfernung des 1-Methylimidazols extrahiert. Die Etherphase wird mit 200 mL Cyclohexan versetzt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Die Feststoffphasen werden vereinigt und bei 60 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 9,85 g Produkt erhalten.

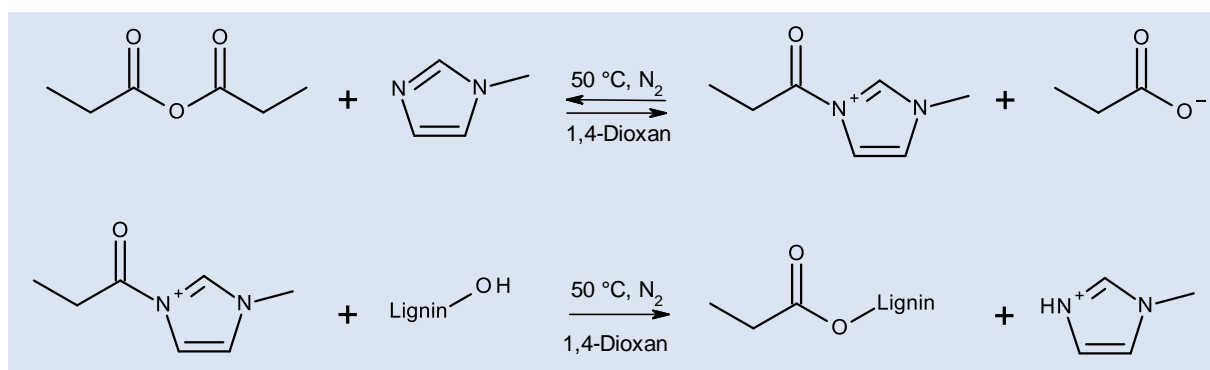


Abbildung 97: Reaktionsschema zur Synthese von mit Propionsäureanhydrid modifiziertem Lignin nach *Thielemans et al.*^[143]

IR-Spektrum: 2983, 2940, 2882, 2843, 1756, 1738, 1592, 1505, 1461, 1417, 1357, 1265, 1172, 1133, 1074, 1035, 855 cm⁻¹.

Tabelle 23: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Propionsäureanhydrid-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
803 ± 17	28,0 ± 0,3

10.4.5. Modifizierung von Lignin mit Maleinsäureanhydrid

Die Modifizierung von Lignin mit Maleinsäureanhydrid wird in Anlehnung an *Chen et al.*^[144] durchgeführt. Hierzu werden 10,11 g Lignin mit 20 mL einer 10 volumenprozentigen Lösung aus Maleinsäureanhydrid in Aceton in einem 250 mL Rundkolben mit Rührfisch für 7 Stunden auf 60 °C erhitzt.

Die Reaktionsmischung wird anschließend abgekühlt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird zwei Mal mit Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Der Feststoff wird bei 60 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 9,76 g Produkt erhalten.

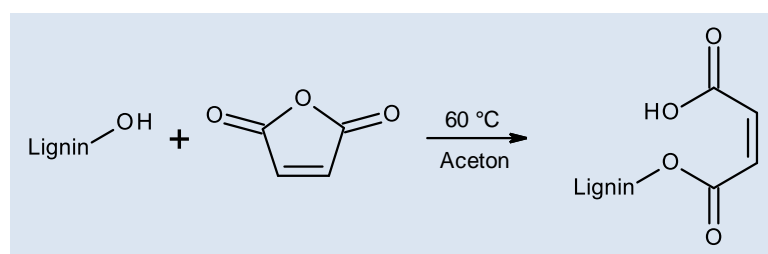


Abbildung 98: Reaktionsschema zur Synthese von mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem Lignin.

IR-Spektrum: 3208, 2930, 2844, **1775**, **1709**, 1597, 1510, 1456, 1424, 1364, 1264, 1209, 1154, 1086, 1028, 852 cm⁻¹.

Tabelle 24: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Maleinsäureanhydrid-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
774 ± 27	24,9 ± 0,2

10.4.6. Modifizierung von Lignin mit Bernsteinsäureanhydrid

Die Modifikation mit Bernsteinsäureanhydrid erfolgt in Anlehnung an *Chen et al.*^[144] Hierzu werden 10 g Lignin mit 200 mL einer 10 volumenprozentigen Lösung aus Bernsteinsäureanhydrid in Aceton in einem 250 mL Rundkolben mit Rührfisch auf 60 °C erhitzt und für 7 h gekocht.

Die Reaktionsmischung wird anschließend abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird zwei Mal mit Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Der Feststoff wird bei 60 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 9,61 g Produkt erhalten.

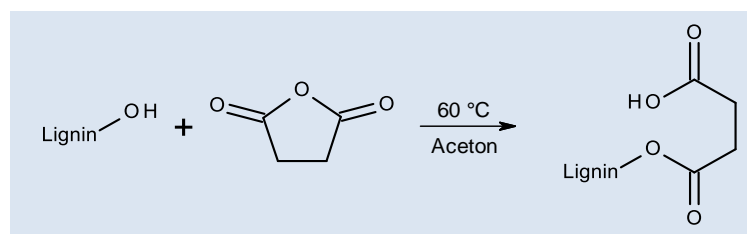


Abbildung 99: Reaktionsschema zur Synthese von mit Bernsteinsäureanhydrid modifiziertem Lignin.

IR-Spektrum: 3485, 3042, 2978, 2845, **1670**, 1597, 1511, 1457, 1417, 1358, 1267, 1201, 1147, 1022, , 891 cm^{-1} .

Tabelle 25: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Bernsteinsäureanhydrid-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
802 ± 10	25,2 ± 0,7

10.4.7. Modifizierung von Lignin mit Palmitinsäurechlorid

Die Modifizierung von Lignin mit Palmitinsäurechlorid wird in Anlehnung an *Lewis et al.*^[145] durchgeführt. Hierzu werden 10 g Lignin in einem 250 mL Rundkolben mit Rührfisch in 80 mL Pyridin vorgelegt. Der Mischung werden unter Rühren 11 g Palmitinsäurechlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf 70 °C erhitzt und für zwei Stunden gekocht. Die Reaktion wird anschließend in 1,5 L Eiswasser gegossen, der ausfallenden Feststoff abfiltriert und bei 60 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 8,19 g Produkt erhalten.

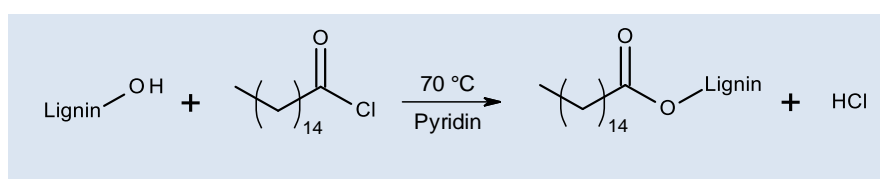


Abbildung 100: Reaktionsschema zur Synthese von mit Palmitinsäurechlorid modifiziertem Lignin.

IR-Spektrum: 3367, **2918**, **2849**, 1705, 1585, 1512, 1463, 1432, 1368, 1267, 1208, 1142, 1084, 1032, 851 cm⁻¹.

Tabelle 26: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Palmitinsäurechlorid-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
781 ± 15	25,5 ± 0,4

10.4.8. Modifizierung von Lignin mit Dodecylbromid

Die Modifizierung von Lignin mit Dodecylbromid wird in Anlehnung an *Chen et al.*^[121] durchgeführt. Hierzu werden 10 g Lignin in einem 1 L Rundkolben mit Rührfisch in 500 mL Isopropanol gelöst und 12,96 g Dodecylbromid zugesetzt. Der pH-Wert wird mit wässriger Natronlauge auf 8-10 eingestellt, der Kolben 3 Mal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Die Reaktionsmischung wird anschließend für 24 Stunden unter Rühren auf 80 °C erhitzt.

Die Suspension wird nach Reaktionsende mit Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird vier Mal mit Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Der Feststoff wird anschließend unter vermindertem Druck bei 60 °C vorgetrocknet und bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Es werden 4,7 g Feststoff erhalten.

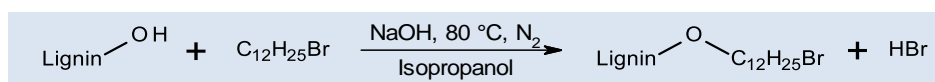


Abbildung 101: Reaktionsschema zur Synthese von mit Dodecylbromid modifiziertem Lignin.

IR-Spektrum: 3393, **2924**, **2853**, 1595, 1510, 1458, 1426, 1369, 1264, 1212, 1147, 1129, 1081, 1030, 853 cm⁻¹.

Tabelle 27: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Dodecylbromid-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
829 ± 7	26,9 ± 0,9

10.4.9. Modifizierung von Lignin mit Dimethylsulfat

Die Modifizierung von Lignin mit Dimethylsulfat wird in Anlehnung an *Sadeghifar et al.*^[122] durchgeführt. Hierzu werden 10 g Lignin in einem 250 mL Rundkolben mit Rührfisch in 150 mL einer 0,7 M wässrigen Natronlauge gelöst und 11,98 g Dimethylsulfat zugegeben. Das Gemisch wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 2 Stunden auf 80 °C erwärmt. Der pH-Wert wird währenddessen durch Zugabe von Natronlauge zwischen 11 und 11,5 gehalten.

Nach Ende der Reaktion wird der pH-Wert mit 2 M Salzsäure auf 2-3 eingestellt, um den gelösten Anteil an Feststoff auszufällen. Dieser wird 3 Mal mit Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Das Produkt wird anschließend bei 60 °C und vermindertem Druck vorgetrocknet und bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator über Phosphorpentoxid gelagert. Es werden 8,9 g Produkt erhalten.

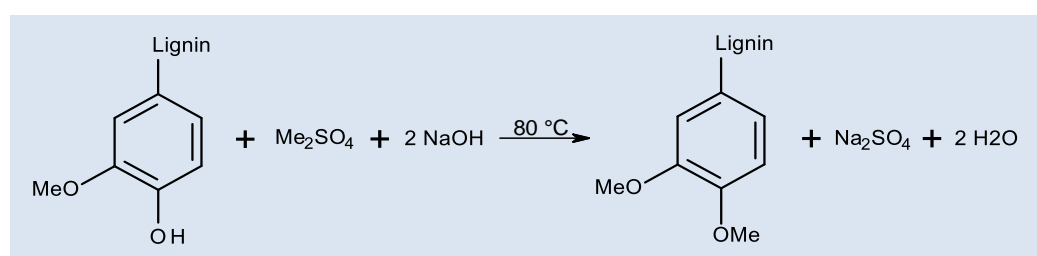


Abbildung 102: Reaktionsschema zur Synthese von mit Dimethylsulfat modifiziertem Lignin.

IR-Spektrum: 3501, 3009, **2932**, **2836**, 1735, 1692, 1585, 1510, 1458, 1418, 1259, 1231, 1140, 1092, 1021, 853 cm^{-1} .

Tabelle 28: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Dimethylsulfat-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
836 ± 19	$25,8 \pm 0,6$

10.4.10. Modifizierung von Lignin mit Methyljodid

Die Modifizierung von Lignin mit Methyljodid erfolgt in Anlehnung an *Sadeghifar et al.*^[122] Hierzu werden 10 g Lignin in einem 250 mL Rundkolben mit Rührfisch in 150 mL trockenem DMF gelöst und mit 2,21 g Methyljodid versetzt. Die Lösung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Durch das Einstellen des pH-Wertes auf 2-3 mit 2 M Salzsäure wird gelöstes Produkt ausgefällt. Der Feststoff wird nach dem Abfiltrieren drei Mal mit Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Das Produkt wird bei 60 °C und vermindertem Druck vorgetrocknet und bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator über Phosphorpentoxid gelagert. Es werden 6,38 g Produkt erhalten.

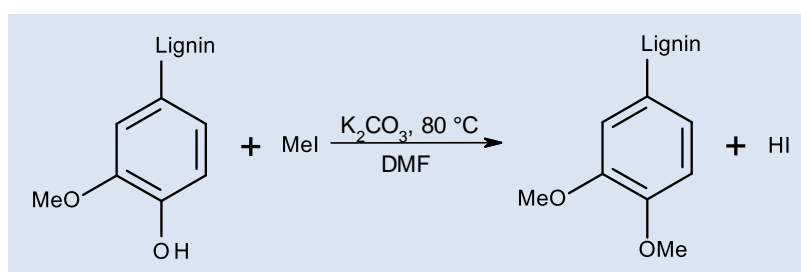


Abbildung 103: Reaktionsschema zur Synthese von mit Methyljodid modifiziertem Lignin.

IR-Spektrum: 3462, 3009, **2934**, **2844**, 1708, 1663, 1596, 1509, 1455, 1425, 1264, 1213, 1140, 1087, 2027, 853 cm^{-1} .

Tabelle 29: Elastizitätsmodul und Streckspannung von Prüfknochen aus Polypropylen und Methyljodid-modifiziertem Lignin.

Elastizitätsmodul [MPa]	Streckspannung [MPa]
877 ± 15	25,2 ± 0,6

10.4.11. Modifizierung von Lignin mit Phosphorpentoxid

1,5 kg Lignin werden in einem 20 L Reaktor in 7,5 L THF gelöst, mit 510 g Phosphorpentoxid versetzt und über 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wird anschließend mit 2 L Wasser versetzt, um nicht abreagiertes P_2O_5 zu zersetzen. Das THF wird ferner am Rotationsverdampfer entfernt. Dabei fällt das Lignin als schwarzes, grobkörniger Produkt aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und bei 60 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 1,44 kg Produkt erhalten.

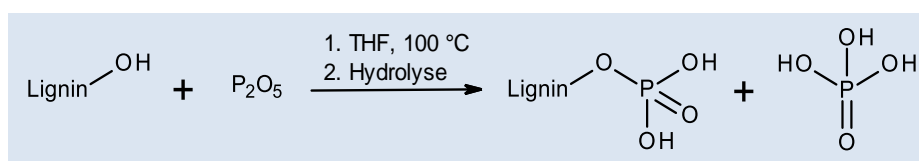


Abbildung 104: Modifizierung von Lignin mit P_2O_5 .

IR-Spektrum: 3432, 2942, 2859, **1759**, 1594, 1508, 1460, 1421, 1356, 1260, 1186, 1117, **1004**, **884** cm^{-1} .

^{31}P -NMR mit ^1H -Entkopplung (300 MHz, DMSO-d_6):

$\delta = -0,43$ (s, $\text{CH}_2\text{-O-P}$), $-0,18$ (s, Arom-O-P), $0,55$ (s, $\text{CH}_3\text{-O-P}$) ppm.

^{31}P -NMR ohne ^1H -Entkopplung (300 MHz, DMSO-d_6):

$\delta = -0,43$ (t, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O-P}$), $-0,18$ (s, Arom-O-P), $0,55$ (q, 11 Hz, $\text{CH}_3\text{-O-P}$) ppm.

HMBC (300 MHz, DMSO-d_6):

Tabelle 30: Signalzuweisung der mittels Heteronuclear Multiple Bond Correlation erzeugten ^1H , ^{31}P -Korrelation von phosphoryliertem Lignin.

δ (^1H , 1. Dimension) ohne P-Entkopplung [ppm]	δ (^{31}P , 2. Dimension) mit H-Entkopplung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zugeordnete Gruppe
3,5 / 3,54	0,55	d	9	$\text{CH}_3\text{-O-P}$
3,83 / 3,86	-0,43	d	12	$\text{CH}_2\text{-O-P}$

10.4.12. Modifizierung von Phosphorpentoxid-modifiziertem Lignin mit Propionsäureanhydrid

10 g Phosphorpentoxid-modifiziertes Lignin werden in Anlehnung an *Thielemans et al.*^[143] mit 150 mL Aceton und 20 g Propionsäureanhydrid in einem 250 mL Kolben dispergiert. Das Gemisch wird für 8 Stunden auf 55 °C erhitzt. Der Feststoff wird anschließend abfiltriert und mehrfach mit Aceton gewaschen. Das Produkt wird bei 60 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 9,6 g Feststoff erhalten.

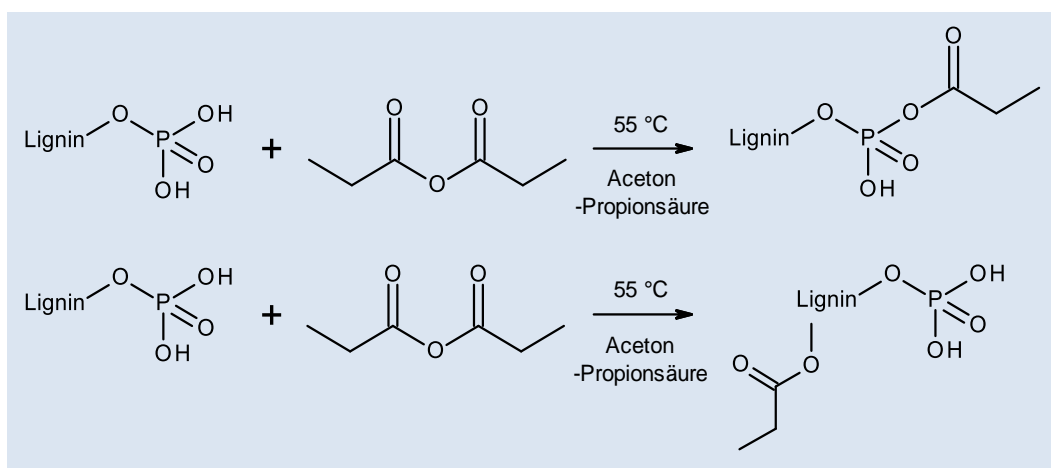


Abbildung 105: Modifizierung von mit P₂O₅ modifiziertem Lignin mit Propionsäureanhydrid.

IR-Spektrum: 3148, 2932, 2852, **1757**, 1591, 1507, 1457, 1418, 1350, 1265, 1127, 1075, 1033, 977, 882 cm⁻¹.

³¹P-NMR mit ¹H-Entkopplung (300 MHz, DMSO-d₆):

δ = -25,72 (s), -23,65 (s), -23,04 (s), -21,25 (s), -12,58 (s), -11,24 (s), -11,09 (s), -10,50 (s), -8,29 (s), -0,75 (s), -0,62 (s), -0,17 (s), 3,1 (s) ppm.

11. Anhang

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Wandrelief aus dem Grab der Hetepet (ca. 2700 v. Chr.) bei dem die altägyptische Flachsernte dargestellt wird.^[16] 4
- Abbildung 2: a) Schematischer Querschnitt durch einen Leinenstängel und b) mikroskopische Aufnahme eines Faserbündels.^[23] Die Epidermis umschließt das pektinhaltige Rindengewebe, in welchem die Faserbündel verklebt sind. Weiter innen folgt eine ausgeprägte, durch Kambium von der Rindenschicht abgetrennte, Holzphase. Der Holzzylinder geht bis zum Mark. Das Mark umschließt einen den Stängel durchziehenden Hohlkanal, der Lumen genannt wird. 6
- Abbildung 3: Schematische Darstellung der wichtigsten Bestandteile einer Faseraufschlussanlage. Nach der Röste können die Faserbündel durch Brechen der Holzanteile vom Rest des Stängels gelockert werden. Das Schwingwerg trennt durch Schläge von beiden Seiten einen Teil des Holzanteiles als Schäben sowie Kurzfasern – auch Werg bzw. Schwingwerg genannt – von den Bündeln ab. Danach erfolgt das Hecheln; hierbei werden die feinen Fasern durch eine Art Kamm abgetrennt; gröbere Kurzfasern (Hechelwerg) sowie Schäben bleiben in den kammartigen Segmenten hängen. Als Produkt werden Langfasern erhalten. Neben diesen kann auch von den Schäben befreites Werg in Spinnereien zu Garn versponnen werden.^[23] 8
- Abbildung 4: Postulierte Mechanismen für die Herstellung von MAPP nach Roover et al. Nach dem Zerfall des Peroxides wird ein Radikal auf die PP-Kette transferiert. Diese kann anschließend abbauen (A) oder mit MA weiterreagieren (B). Letzteres kann ebenfalls in einer Kettenspaltung (C) resultieren, was aufgrund der Resonanzstabilisierung des Radikals am MA jedoch unwahrscheinlich ist. Aus der Spaltung (A) entstehen zwei Abbauprodukte. Das Produkt mit der Doppelbindung kann MA in einer Alder-En-Reaktion terminal binden (D). Das PP-Radikal kann wiederum depolymerisieren (E). Ferner ist ein Radikaltransfer auf eine andere Kette (F) oder eine Rekombination mit weiteren Radikalen (G) möglich. Außerdem kann es zur terminalen Pfropfung von MA kommen (H). Letzteres kann wie in Abbildung 5 skizziert weiterreagieren.^[42] 12
- Abbildung 5: Postulierte Mechanismen für die Herstellung von MAPP nach Roover et al. Das Ausgangsprodukt entsteht wie in Abbildung 4 beschrieben und kann durch Rekombination mit hoch- oder niedermolekularen Radikalen abreagieren. Im ersten Fall wird MA hierdurch in den Backbone eingebaut. Neben den Rekombinationsmöglichkeiten wird außerdem die Anlagerung von weiterem MA beobachtet, welche zu MA-Oligomeren am PP-Kettenende führt.^[42] 13
- Abbildung 6: Mechanismus der Anbindung von MAPP an die Hydroxylgruppen von Naturfasern. Jedes MA kann theoretisch ein- oder zweifach an die Faser binden. Dabei können prinzipiell auch zwei Fasern an ein MA gebunden werden. Letzteres ist aus sterischen, ersteres aus entropischen Gründen jedoch unwahrscheinlich. Das Anhydrid ist außerdem reaktiver als die Maleinsäure, weshalb für gewöhnlich von Einfachbindungen mit einer frei vorliegenden Säuregruppe ausgegangen wird..... 14
- Abbildung 7: Schematische Darstellung einer pflanzlichen Zellwand von Embryophyten. Die Cellulosefibrillen sind in einer Art Matrix eingebettet, die zum Großteil aus Hemicellulose und Lignin besteht. Die Zellwand dient zum Schutz der Zelle und wirkt zudem formgebend. Lignin kommt hierbei als Stabilisatormaterial zum Einsatz..... 16
- Abbildung 8: Monolignole – die Grundbausteine des Lignins. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Anzahl an Methoxysubstituenten und können sich durch radikalische Polymerisation verknüpfen. Die Initiierung erfolgt enzymatisch.^[53] 17

Abbildung 9: Mögliche Ligninstruktur mit den wichtigsten Bindungstypen. Die verschiedenen Monolignole sind im Lignin zu einer Polymerstruktur verbunden. Am Häufigsten kommt dabei der β -O-4-Bindungstyp vor, welcher ca. 50% der Verknüpfungen ausmacht. Zudem sind die verschiedenen funktionellen Gruppen des Lignins zu sehen. Hierbei dominieren OH-Funktionen.	18
Abbildung 10: Schematische Darstellung verschiedener Zustände von in einer Polymermatrix dispergierten Polymertropfen in der Schmelze unter Krafteinwirkung. ^[93, 94] Durch Veränderungen der Kapillarzahl Ca kann es dazu kommen, dass ein – vom Viskositätsverhältnis der beteiligten Polymere abhängiger – kritischer Wert überschritten wird und es zur Tropfenzerteilung kommt. Das Viskositätsverhältnis ist dabei als die Viskosität der dispergierten Phase durch die Viskosität der Matrix definiert. Variationen von Faktoren wie Temperatur und Energieeintrag können daher zu dramatischen Änderungen in der Mikrostruktur des Produkts führen.	25
Abbildung 11: Strukturausschnitt von a) isotaktischem, b) syndiotaktischem und c) ataktischem PP. Während die tertiären Kohlenstoffatome beim isotaktischen PP ständig identisch konfiguriert sind, gleicht sich beim syndiotaktischen PP entlang der Kette nur jedes zweite tertiäre Kohlenstoffatom in seiner Ausrichtung; beim ataktischen PP sind die Seitenketten regellos konfiguriert.	26
Abbildung 12: Grenzflächenbetrachtung eines flachsfaserverstärkten Polypropylen mit und ohne Modifizierung. Im unmodifizierten Zustand (a) verhindert die differierende Polarität der Komponenten, dass die Faser in der Matrix gehalten wird. Wird die Faseroberfläche mit niedermolekularen Substanzen hydrophobiert (b), ist die Faser durch physikalische Wechselwirkungskräfte in der Matrix gefestigt und kann die mechanischen Eigenschaften des Compounds verbessern. Durch Aufpfropfung von Polymeren auf die Faseroberfläche (c) können die an die Faser gebundenen Ketten mit dem Matrixpolymer verschlaufen und die Faser so mechanisch im Compound verankern. Dies funktioniert nur, wenn die Polymere mischbar sind. Eine weitere Möglichkeit, um die Faser in der Matrix zu halten, ist eine kovalente Anbindung an die Matrix (d).	30
Abbildung 13: Veränderung der Blendmorphologie in Abhängigkeit der Grenzflächenvermittlung am Beispiel eines Prüfstabes. Je besser die Grenzflächenverträglichkeit, desto größer wird die Kapillarzahl, woraus wiederum eine feinere Verteilung der Polymerphase in der Matrix resultiert.	33
Abbildung 14: Ablichtung des Flachses vom Typ 1, Typ 2 und Typ 3 im Vergleich. Während sich die Fasern von Typ 1 und Typ 2 lediglich in der Faserlängenverteilung unterscheiden, liegt der Flachs vom Typ 3 als Faserstaub vor.	34
Abbildung 15: IR-Spektren von Flachs vom Typ 1 (schwarz), Typ 2 (rot) und Typ 3 (blau). Die auftretenden Banden waren in allen drei Fällen identisch und unterschieden sich lediglich leicht in der Intensität. Ursächlich hierfür kann z.B. die Basislinienkorrektur sein. Weiterhin ist mittels abgeschwächter Totalreflexions-IR-Spektroskopie keine quantitative Aussage möglich; die Bandenintensität kann daher auch mit der gemessenen Probenstelle variieren. Die Signale zwischen 1800 und 2300 cm^{-1} stammen vom ATR-Kristall, treten aufgrund von Variationen im Background auf und können daher ignoriert werden. Eine Bandenzuordnung ist in Tabelle 4 (Kapitel 10) zu finden.	35
Abbildung 16: Zug-Dehnungs-Diagramme von (flachsfaserverstärkten) Polypropylenen mit zugehörigen mechanischen Kennwerten. Die Compoundierung bzw. Verarbeitung erfolgte mittels Miniextruder (Faseranteil: 20 %). Mit Hilfe einer Babyplast wurden Prüfknochen hergestellt, die an einer Universalprüfmaschine vermessen werden konnten. Als Verstärkungsmaterial wurde Flachs vom Typ 1, Typ 2 und Typ 3 eingesetzt. Die Compounds mit den Fasern vom Typ 1 und 2 wiesen ähnliche Zug-Dehnungs-Diagramme bzw. Kennwerte auf. Der Faserstaub (Typ 3) wirkte aufgrund der geringen Faserlänge eher als Füll- und nicht als Verstärkungstoff und führte daher zu niedrigeren Elastizitätsmoduln und geringeren oberen Streckgrenzen. Insgesamt wurden jedoch	

durch Faserzugabe stets erhöhte Werte hinsichtlich des Elastizitätsmoduls im Vergleich zu reinem PP erhalten.	36
Abbildung 17: Unterschiedliche Aufnahmen der Fasern vom Typ 1. Die Fasern wurden a) mit einem Fotoapparat abgelichtet, b) mit Hilfe eines Lichtmikroskops fotografiert und c) im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Wie zu sehen ist, bestanden die Fasern vom Typ 1 teilweise aus gekürzten Teilen des Holzzylinders sowie aus gekürzten Fasern, die sich um Größen von ca. 2 mm bewegen.	37
Abbildung 18: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Prüfstäben aus Reinem PP, PP und Fasern sowie PP, Fasern und MAPP.....	39
Abbildung 19: IR-Spektren von unmodifiziertem Flachs (schwarz), und Propionsäureanhydrid-modifiziertem Flachs (rot). Die Bildung der gewünschten Produkte konnte durch die intensive Esterbande bei 1724 cm^{-1} bestätigt werden. ^[105]	40
Abbildung 20: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid- sowie PP und Propionsäureanhydrid-modifizierten Fasern.	41
Abbildung 21: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid- sowie PP und Palmitinsäurechlorid-modifizierten Fasern.	42
Abbildung 22: Reaktionsschema zur Umsetzung von Flachs mit Alkylketendimeren.	43
Abbildung 23: IR-Spektren von unmodifiziertem Flachs (schwarz) und AKD-modifiziertem Flachs (rot). Die Bildung des gewünschten Produktes konnte anhand der Intensivierung der aliphatischen Schwingungen bei 2917 und 2850 cm^{-1} bestätigt werden. ^[105] Da es sich bei der ATR-IR-Spektroskopie um eine Oberflächenmethode handelt, wurden in diesem Fall vor allem die genannten Kettenschwingungen detektiert. Die Zunahme der Esterbande war in diesem Beispiel vergleichsweise unwesentlich.	44
Abbildung 24: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid- sowie PP und AKD-modifizierten Fasern.	45
Abbildung 25: Balkendiagramme der E-Moduln von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid-, PP und AKD- sowie PP und Dynasylan 1189-modifizierten Fasern.	46
Abbildung 26: Balkendiagramme der oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid-, PP und AKD- sowie PP und Dynasylan 1189-modifizierten Fasern.	47
Abbildung 27: IR-Spektren von unmodifiziertem Flachs (schwarz) und MAPP-gepfropftem Flachs (rot). Das Spektrum der MAPP-gepfropften Fasern zeigte neben der Intensivierung der Banden bei 2920 und 2841 cm^{-1} zwei neue Valenzschwingungssignale für aliphatische Kohlenwasserstoffe bei 2954 und 2875 cm^{-1}	48
Abbildung 28: Balkendiagramme der E-Moduln von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid-, PP und AKD-, PP und Dynasylan 1189- sowie PP und MAPP-modifizierten Fasern.	49
Abbildung 29: Balkendiagramme der oberen Streckgrenzen von Referenzproben im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Essigsäureanhydrid-, PP und Propionsäureanhydrid-, PP und Palmitinsäurechlorid-, PP und AKD-, PP und Dynasylan 1189- sowie PP und MAPP-modifizierten Fasern.	49
Abbildung 30: Mechanismus zur kovalenten Anbindung einer Kette des Matrix-PPs an eine mit Doppelbindungen modifizierte Faser. Durch die Bildung von Radikalen kann ein Wasserstoffatom an den PP-Ketten abstrahiert werden. Das gebildete Radikal	

rekombiniert im idealen Fall mit der Doppelbindung auf der Faser, wodurch eine kovalente Verbindung zwischen Matrixpolymer und Flachs hergestellt wird.	50
Abbildung 31: IR-Spektren von unmodifiziertem Flachs (schwarz) und MA-modifiziertem Flachs (rot). Die Bildung des gewünschten Produktes konnte durch die intensive Esterbande bei 1732 cm^{-1} bestätigt werden.	51
Abbildung 32: Chemischer Aufbau des Peroxides Peroxan BIB-1 der Pergan GmbH.	52
Abbildung 33: Chemischer Aufbau der UV-Vernetzer Irgacure 819 und Irgacure 184 der Ciba AG bzw. BASF SE.	52
Abbildung 34: Photokatalytisches Zerfallsverhalten am Beispiel von Irgacure 819.	53
Abbildung 35: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Prüfstäben aus PP und MA-modifiziertem Flachs sowie PP und MA-modifiziertem Flachs unter Zugabe von Peroxid bzw. UV-Initiator.	53
Abbildung 36: Abbaumechanismus von PP unter Sauerstoffeinfluss und -ausschluss nach Al-Malaika. Beide Reaktionswege resultieren in einer β -Spaltung mit leicht unterschiedlichen Produkten. Die Bildung von Alkylperoxyradikalen und die daraus folgende Radikalübertragung laufen am tertiären Kohlenstoff sehr viel schneller ab, als am sekundären, während die zum Abbruch führende Inaktivierung deutlich langsamer ist. Beim Abbau unter Sauerstoffeinfluss wird außerdem neuer Initiator im Prozess freigesetzt, der den Abbau vorantreibt. ^[109]	54
Abbildung 37: Vergleich der Molmassenveränderung von Polypropylen durch die Verarbeitung im Mikroextruder mit und ohne Peroxid mittels Hochtemperatur-GPC-Messungen. Die bereits verarbeiteten Polymere wurden durch Extraktion aus dem Compound zurückgewonnen. Es ist zu sehen, dass das mittlere Molekulargewicht durch die Verarbeitung im Vergleich zum Granulat leicht abgenommen hatte. Bei der Verarbeitung unter Anwesenheit von Peroxid war eine weitaus deutlichere Abnahme der Molmassen zu verzeichnen.	55
Abbildung 38: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Prüfstäben aus PP und Undecylensäurechlorid-modifiziertem Flachs sowie PP und Undecylensäurechlorid-modifiziertem Flachs unter Zugabe von Peroxid bzw. UV-Initiator.	57
Abbildung 39: Offenlegung des unmodifizierten Inneren von modifizierten Flachsfasern durch mechanische Einflüsse bei der Verarbeitung mit Kunststoffen.	58
Abbildung 40: Grafik zum Vergleich der ermittelten mittleren Elastizitätsmoduln von hergestellten Compounds aus Flachs und PP. Zusammenfassend wurde mit keiner Modifikation der E-Modul des mit der industriellen Standardmethode hergestellten Compounds reproduzierbar übertroffen.	59
Abbildung 41: Grafik zum Vergleich der ermittelten oberen Streckgrenzen von hergestellten Compounds aus Flachs und PP. Auch im Falle der oberen Streckgrenze konnte also keine der durchgeführten Modifizierungen die industrielle Standardmethode reproduzierbar übertreffen.	61
Abbildung 42: Kürzung der Flachsfasern vom Typ 1, 2 und 3 durch mechanische Einwirkung in den Verarbeitungsvorgängen. Gezeigt sind die Faserlängen vor der Verarbeitung, nach der Granulierung und nach dem Spritzprozess für jeden Fasertyp. Auffällig ist, dass sich die Fasern vom Typ 1 und Typ 2 auf ähnliche Dimensionen kürzten. Die Fasern vom Typ 3 waren bereits vor der Verarbeitung kürzer als die Fasern vom Typ 1 und Typ 2 danach. Außerdem bestätigte sich die Vermutung, dass die kürzeren Fasern im Verhältnis zu ihrer Anfangslänge weniger gekürzt wurden als längere Fasern.	62
Abbildung 43: Gerendertes 3D-Modell eines Ausschnittes von einem Prüfknochen aus PP und Flachs (Typ 1) in der Draufsicht (links) und von der Seite (rechts). Als Grundlage für die Darstellung dienten orthogonal zur Spritzrichtung aufgenommene Mikro-CT-Bilder. Über Dichteunterschiede konnten die Flachsfasern von der Matrix unterschieden werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Faserzerteilung stattfand, da sich viele dünne und kurze	

Fasern in der Matrix verteilten, welche keine Orientierung besaßen. Außerdem fanden sich auch wenige Fasern, die bei der Verarbeitung nicht zerteilt worden waren.....	64
Abbildung 44: Grafik zur Gewichtsaufnahme verschiedener Compounds innerhalb von 2 Wochen beim Lagern in feuchter Umgebung. Tendenziell zeigten auch jene Compounds vergleichsweise niedrige Wasseraufnahmen, welche in den mechanischen Belastungstests gut abgeschnitten hatten. Die Wasseraufnahme der Compounds lagen in jedem Fall weit unter 2 %. Reines PP nahm mit Abstand am wenigsten Wasser auf. Durch das Ersetzen von 20 % des Matrixpolymers mit Flachs stieg die Wasseraufnahme auf mehr als das 20-fache an. Die Modifizierungen des Flachses führten – außer in den Fällen von mit Palmitinsäurechlorid, Dynasylan 1189 und Undecylensäurechlorid behandeltem Flachs – zur Absenkung der Gewichtszunahme. Prüfkörper mit Propionsäureanhydrid- bzw. MA-behandelte Fasern erzielten die niedrigsten Wasseraufnahmen, wobei sich die Gewichtszunahme der Compounds in feuchten Umgebungen im Vergleich zum Compound mit unmodifizierten Fasern halbierte.....	65
Abbildung 45: Grafik zur Gewichtsaufnahme verschiedener Compounds innerhalb von 2 Wochen beim Lagern in Wasser. Generell lagen die Mengen an aufgenommenem Wasser höher als bei den Messungen in feuchter Umgebung. Reines PP nahm hingegen die exakt gleiche Menge an Wasser auf wie im zuvor beschriebenen Versuch. Konträr dazu führte allerdings nur die Umsetzung der Fasern mit Dynasylan 1189 zu höheren Wasseraufnahmen im Vergleich zum Compound mit unmodifizierten Fasern. Wie auch beim vorangegangenen Versuch, führten die Modifizierungen mit MA und Propionsäureanhydrid zu den besten Ergebnissen. Auch hier halbierte sich die Wasseraufnahme im Vergleich zum Compound mit unmodifizierten Fasern.	66
Abbildung 46: Schema für die geplante Arbeitsabfolge zur Herstellung von mit Polymer gefüllten Fasern. Die feuchte Faser kann im Vakuum unter Erhitzen vom enthaltenen Wasser befreit werden. Durch die Zugabe eines Monomer-Initiator-Gemisches und Erhöhung des Druckes auf Normaldruck wird das Gemisch in die Faserkavitäten gesaugt und kann dort unter Temperaturerhöhung auspolymerisieren. Als Reaktionsgefäß ist z.B. ein Schlenkrohr geeignet.....	69
Abbildung 47: Unterschiedliche Aufnahmen der Fasern vom Typ 4. Die Fasern wurden a) mit einem Fotoapparat abgelichtet, b) mit Hilfe eines Lichtmikroskops fotografiert und c) im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Wie zu sehen ist, bestehen die Fasern vom Typ 4 aus langen, teilweise gebündelten Fasersträngen. Der Einsatz in Dosiereinheiten ist, aufgrund von Verschlaufungen der Fasern untereinander oder mit dem Dosiergerät, problematisch. Die Fasern eignen sich beispielsweise für Spinnprozesse und können anschließend mit Polymeren verpresst werden.	70
Abbildung 48: IR-Spektrum von unmodifizierten Fasern (schwarz) und auspolymerisierten Fasern (rot). Die Signale bei 1731 cm^{-1} sowie 1659 cm^{-1} und 1454 cm^{-1} im Spektrum der auspolymerisierten Fasern wiesen deutlich auf vorhandenes PMMA bzw. MMA in den Faserkavitäten hin. ^[105, 112]	71
Abbildung 49: Pyrogramme von auspolymerisierten Fasern (schwarz), reinem PMMA (blau) und unmodifizierten Fasern (rot). Die Signale der auspolymerisierten Fasern konnten den Fasern bzw. dem PMMA deutlich zugeordnet werden. Die Signale nach 90 sowie 120 und 150 Sekunden stammten eindeutig von den Fasern, das Signal nach 180 Sekunden eindeutig vom PMMA.	72
Abbildung 50: Massenspektrum des Pyrolyseproduktes nach 180 Sekunden (oben), Literatur-Massenspektrum des Methacrylsäuremethylesters (mittig) und ionische Fragmentierungsprodukte des Methacrylsäuremethylesters (unten). ^[113, 114] Die Fragmentierungsprodukte der verwendeten Pyrolysefraktion waren identisch zum abgebildeten Literatur-Spektrum.	72
Abbildung 51: Diagramm zur thermogravimetrischen Analyse von reinen Fasern. Aufgetragen ist die Änderung der Masse mit der Temperatur (grün) sowie die Ableitung dieser	

Funktion nach der Temperatur (blau). Der Abbau der Fasern begann bei knapp über 200 °C und endet nach einem Schritt. Es blieben 24 % Rückstand.	73
Abbildung 52: Diagramm zur thermogravimetrischen Analyse von reinem PMMA. Aufgetragen ist die Änderung der Masse mit der Temperatur (grün) sowie die Ableitung dieser Funktion nach der Temperatur (blau). Der Abbau des Polymers erfolgte in drei sichtbaren Schritten. Diese wurden durch head-to-head-Spaltungen, von ungesättigten Vinylendgruppen ausgehendem Abbau, zufällige homolytische Spaltungen und Seitenkettenabtrennung hervorgerufen. Der Verlauf der TGA glich den aus der Literatur bekannten Messergebnissen. ^[115] Die Probe verbrannte hierbei rückstandslos.....	74
Abbildung 53: Diagramm zur thermogravimetrischen Analyse von auspolymerisierten Fasern vom Typ 1. Aufgetragen ist die Änderung der Masse mit der Temperatur (grün) sowie die Ableitung dieser Funktion nach der Temperatur (blau). Die Kurve stellte eine Kombination der Kurven aus reiner Faser und reinem PMMA dar, was zeigte, dass beide Substanzen in der Probe enthalten waren. Die leicht unterschiedliche Lage der durch PMMA verursachten Gewichtsabnahmen resultierte aus den geringfügig unterschiedlichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zur reinen Massepolymerisation (Kettenlänge). Anhand des Rückstandes und der Intensität der durch PMMA induzierten Gewichtsabnahmen konnten bereits Rückschlüsse auf den Polymergehalt gezogen werden. Der von den Fasern verursachte Masseverlust fiel hier deutlich mehr ins Gewicht, was bedeutete, dass der Polymeranteil nicht besonders hoch war. Es blieb ein Rückstand von 20 % der Ausgangsmasse.....	75
Abbildung 54: Diagramm zur thermogravimetrischen Analyse von auspolymerisierten Fasern vom Typ 4. Aufgetragen ist die Änderung der Masse mit der Temperatur (grün) sowie die Ableitung dieser Funktion nach der Temperatur (blau). Die Kurve stellte eine Kombination der Kurven aus reiner Faser und reinem PMMA dar, was zeigte, dass beide Substanzen in der Probe enthalten waren. Die leicht unterschiedliche Lage der durch PMMA verursachten Gewichtsabnahmen resultierte aus den geringfügig unterschiedlichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zur reinen Massepolymerisation (Kettenlänge). Anhand des Rückstandes und der Intensität der durch PMMA induzierten Gewichtsabnahmen konnten bereits Rückschlüsse auf den Polymergehalt gezogen werden. Der von den Fasern verursachte Masseverlust fiel hier deutlich weniger ins Gewicht als bei den auspolymerisierten Fasern vom Typ 1, was bedeutet, dass der Polymeranteil der hier vermessenen Fasern viel höher war. Es blieb ein Rückstand von 7,5 % der Ausgangsmasse.....	76
Abbildung 55: Auftragung der TGA-Kurve von auspolymerisierten Fasern des Typs 1 (schwarz) im Vergleich zur aus den TGA-Messungen von reinen Fasern und reinem PMMA nach Gleichung 3 simulierten Kurve mit dem kleinsten Abweichungsfehler (rot).	77
Abbildung 56: Auftragung der TGA-Kurve von auspolymerisierten Fasern des Typs 4 (schwarz) im Vergleich zur aus den TGA-Messungen von reinen Fasern und reinem PMMA nach Gleichung 3 simulierten Kurve mit dem kleinsten Abweichungsfehler (rot).	77
Abbildung 57: Wasseraufnahme unbehandelter Fasern von Typ 1 (Quadrate) und Typ 4 (Dreiecke) sowie auspolymerisierter Fasern beider Typen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Wasseraufnahme durch die Füllung der Kavitäten reduziert wurde. Die voluminöseren Fasern vom Typ 4 zeigten hierbei einen stärker ausgeprägten Effekt als die vom Typ 1. Die Wasseraufnahme von Typ 1-Fasern konnte von 26,5 % auf 22,5 %, die von Typ 4 Fasern von 31 % auf 8 % verringert werden. Dabei musste noch der Polymeranteil der Fasern berücksichtigt werden.....	78
Abbildung 58: Fotografie von geprüften und ungeprüften Zugstäben aus Polypropylen und Lignin. Während das Polypropylen durchsichtig erschien, ließen sich Domänen des Lignins als dunkle Stellen erkennen.....	81

Abbildung 59: Aufnahmen des Dünnschnittes eines Compounds aus PP und Lignin mittels FTIR-Mikroskopie. Lignin konnte durch spezifische IR-Banden identifiziert und, wie im linken Bild dargestellt, von PP durch Farbcodierung unterschieden werden (Konturplot). Allerdings ließen sich die Lignindomänen auch auf der lichtmikroskopischen Aufnahme (rechts) bereits deutlich vom nahezu transparenten Matrixmaterial unterscheiden.....	82
Abbildung 60: Lichtmikroskopische Aufnahme von einem Mikrotomdünnschnitt (50 μm) eines Compounds aus Lignin und Polypropylen. Lignin agglomerierte zu großen schwarz-braunen Bereichen, während die PP-Matrix nahezu transparent erschien.	82
Abbildung 61: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von Prüfstäben aus PP, PP und Lignin sowie PP und Lignin unter Zugabe von MAPP.	83
Abbildung 62: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz), mit Essigsäureanhydrid modifiziertem Lignin (rot) und mit PA modifiziertem Lignin (blau). Die Bildung der gewünschten Produkte konnte durch das Verschwinden der Hydroxylbande sowie die Ausbildung der Esterbanden bei 1761 bzw. 1756 cm^{-1} bestätigt werden. ^[105]	85
Abbildung 63: Balkendiagramme der E-Moduln von gewählten Standards im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und verschiedenen mit Säureanhydriden modifizierten Ligninen.	86
Abbildung 64: Balkendiagramme der oberen Streckgrenzen von gewählten Standards im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und verschiedenen mit Säureanhydriden modifizierten Ligninen.....	87
Abbildung 65: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz) und Dodecylbromid-modifiziertem Lignin (rot). Die Bildung des gewünschten Produktes konnte anhand der deutlichen Intensivierung der Banden bei 2923 und 2852 cm^{-1} bestätigt werden. ^[105]	88
Abbildung 66: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von ausgewählten Standards im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Palmitinsäurechlorid- bzw. PP und Dodecylbromid-modifiziertem Lignin.	89
Abbildung 67: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz) und Dimethylsulfat-modifiziertem Lignin (rot). Die Bildung des gewünschten Produktes konnte anhand der Banden im Schwingungsbereich der Aliphaten bei 2934 und 2836 cm^{-1} bestätigt werden. ^[105] . Aufgrund der kurzen Kettenlänge der eingebrachten Gruppen erschienen die Banden nur wenig intensiver als bei unmodifiziertem Lignin, nahmen aber deutlich an Signalschärfe zu.	90
Abbildung 68: Balkendiagramme der E-Moduln und oberen Streckgrenzen von ausgewählten Standards im Vergleich zu Prüfstäben aus PP und Dimethylsulfat- bzw. PP und Methyliodid-modifiziertem Lignin.	91
Abbildung 69: Grafik zum Vergleich der ermittelten Elastizitätsmoduln von hergestellten Compounds aus (modifiziertem) Lignin und PP. Im Compound mit Lignin stieg der E-Modul im Vergleich zu reinem PP leicht an. Durch den Einsatz von MAPP stieg der Elastizitätsmodul des Compounds erneut leicht an. Die Modifikationen des Lignins führten in den meisten Fällen nicht zu Verbesserungen des Elastizitätsmoduls. Einzig bei Dodecylbromid-, Dimethylsulfat- und Methyliodid-modifiziertem Lignin zeigten sich im Mittel minimale Verbesserungen im Vergleich zum Compound mit unmodifiziertem Lignin.....	92
Abbildung 70: Grafik zum Vergleich der ermittelten oberen Streckgrenzen von hergestellten Compounds aus (modifiziertem) Lignin und PP. Die Prüfstäbe aus reinem PP wiesen dabei die höchsten Zugfestigkeiten auf. Durch das Ersetzen von 10 % des Matrixpolymers mit Lignin fiel die mittlere Zugfestigkeit auf 25,3 MPa ab. Durch Zugabe des kommerziellen Haftvermittlers stieg der Wert für die obere Streckgrenze im Mittel auf 28,2 MPa an. Die Compounds mit modifiziertem Lignin wichen hinsichtlich der Zugfestigkeit in den meisten Fällen nur unwesentlich vom unmodifizierten Lignin ab. Einzig der Compound mit PA-modifiziertem Lignin führte mit 28 MPa zu einem signifikanten Anstieg der mittleren Zugfestigkeit im Vergleich zum Compound mit unmodifiziertem Lignin.	93

Abbildung 71: Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen von Dünnschnitten verschiedener Lignincompounds: Compound aus PP und unmodifiziertem Lignin (oben); Compound aus PP und PA-modifiziertem Lignin (mittig) sowie Compound aus PP, unmodifiziertem Lignin und MAPP (unten). Es war eindeutig zu erkennen, dass die Domänen im mittleren und unteren Bild deutlich kleiner waren als beim Compound mit unmodifiziertem Lignin. Dies deutete auf eine bessere Mischbarkeit des Lignins mit der Matrix hin. Zudem erschien die Matrix im mittleren Bild nicht mehr transparent, sondern durch die gute Verteilung des Lignins bräunlich. Im Falle des unteren Bildes spielte die gelbe Farbe des Haftvermittlergranulates eine Rolle in der Färbung.	94
Abbildung 72: Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen von Dünnschnitten verschiedener Lignincompounds: Compound aus PP und unmodifiziertem Lignin (oben); Compound aus PP und PA-modifiziertem Lignin (mittig) sowie Compound aus PP, unmodifiziertem Lignin und MAPP (unten) nach der klassenabhängigen Auswertung (vgl. Tabelle 1). Die Partikel wurden – je nach Größe – in den klassenzugehörigen Farben codiert.....	96
Abbildung 73: Ergebnis für die klassenabhängige Auswertung der Partikelgröße der Compounds aus PP und unmodifiziertem Lignin, wie auch aus PP, unmodifiziertem Lignin und Haftvermittler sowie PP und PA-modifiziertem Lignin. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Falle des Compounds mit unmodifiziertem Lignin eine Vielzahl von großen Partikeln auftrat. Die Anzahl an detektierten kleinen Partikeln war, im Vergleich zu den anderen untersuchten Compounds, sehr gering. Durch die Zugabe von MAPP wurde im resultierenden Compound eine sehr viel geringere Menge an große Partikel detektiert. Dafür nahm die Anzahl an kleinen Partikeln dramatisch zu. Im Falle des Compounds mit PA-modifiziertem Lignin wurde eine noch geringere Anzahl großer Partikel detektiert als in den anderen beiden beschriebenen Fällen. Zudem wurde auch eine geringere Menge an kleinen Partikeln erfasst als im Falle des Compounds mit kommerziellem Haftvermittler. Dies lag daran, dass die Domänen durch die gute Verträglichkeit des modifizierten Lignins mit der Matrix zum Großteil so klein wurden, dass sie außerhalb der gesetzten Detektionsgrenzen lagen – man bedenke, dass die Konzentration an Lignin in allen Prüfkörpern identisch war.	97
Abbildung 74: Lichtmikroskopische Aufnahme von einem Mikrotomdünnschnitt (50 μm) eines Compounds aus PP und Maleinsäureanhydrid-modifiziertem Lignin.....	98
Abbildung 75: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz) und phosphoryliertem Lignin (rot). Für die Anbindung des Phosphorpentoxides in Form eines Phosphates konnte die breite Bande bei 1004 cm^{-1} als Indiz herangezogen werden. ^[104, 105, 129]	99
Abbildung 76: ^{31}P NMR-Spektren von phosphoryliertem Lignin mit Protonenentkopplung (schwarz), mit Protonenentkopplung unter Zusatz von Phosphorsäure in einer separierten Kapillare (rot) und ohne Protonenentkopplung (blau). Die Phosphorsäure erzeugte hierbei ein Signal bei 0 ppm und diente als Referenz. Das phosphorylierte Lignin rief somit drei deutliche Signale bei -0,43 sowie -0,18 und 0,55 ppm hervor. Diese spalteten sich bei der Messung ohne Protonenentkopplung teilweise auf. Das Signal bei -0,43 ppm erschien hierbei als Triplett ($J = 7\text{ Hz}$), während sich das Signal bei 0,55 ppm in ein Quartett aufspaltete ($J = 11\text{ Hz}$). Bei -0,18 ppm erscheint weiterhin ein Singulett.	100
Abbildung 77: Teilstrukturen von phosphoryliertem Lignin, welche die im ^{31}P NMR auftretenden Aufspaltungen hervorriefen. Die für die Aufspaltung verantwortlichen Gruppen sind rot eingefärbt. Im Falle des Triplets bei -0,43 ppm handelte es sich um aliphatisch gebundene Phosphorsäureester. Der Phosphorkern konnte in diesem Fall mit zwei Protonen koppeln, woraus die Aufspaltung in ein Triplett resultierte. Dem Signal bei -0,18 ppm konnten aromatische Phosphorsäureester zugeordnet werden. Das rot eingefärbte Kohlenstoffatom hatte in diesem Fall einen quartären Charakter. Demzufolge spaltete das zugehörige Signal nicht auf. Das Signal bei 0,55 ppm spaltete in ein Quartett auf. Daher koppelte es mit drei Protonen. Da Ligninstrukturen nicht nur aromatische	

Hydroxyl-, sondern auch Methoxygruppen aufweisen, können auch diese an der Phosphorylierungsreaktion beteiligt gewesen sein. Hierdurch könnte sich Methanol abgespalten haben, welches wiederum die Möglichkeit gehabt hätte mit dem Phosphorsäureester umzuestern. Auf diese Weise könnte sich die in der Abbildung links gezeigte Strukturgebildet haben, welche zur bei 0,55 ppm beobachteten Aufspaltung führte.....	101
Abbildung 78: HMCB-Spektrum der ^1H , ^{31}P -Korrelation von phosphoryliertem Lignin. Im Konturplot ließen sich zwei Dubletts bei 3,5 / 0,55 ppm und 3,54 / 0,55 ppm bzw. bei 3,83 / -0,43 ppm und 3,85 / -0,43 ppm erkennen. Die Aufspaltungen resultierten aus den Kopplungen der Wasserstoffatome mit den jeweiligen Phosphorkernen. Das Dublett bei 3,5 / 0,55 ppm bzw. 3,54 / 0,55 ppm konnte den Kopplungen zwischen Phosphor und Wasserstoffatomen der Methylengruppen, das Dublett bei 3,83 / -0,43 ppm bzw. 3,85 / -0,43 ppm der Kopplung von Methylgruppen und Phosphorkernen (vgl. Abbildung 77) zugeordnet werden. Das vorher sichtbare Signal bei -0,18 ppm tauchte hier nicht auf, da die dieses Signal erzeugenden Phosphorkerne mit keinem Wasserstoffatom koppeln konnten.....	102
Abbildung 79: Ausschnitte aus einem ^1H -Spektrum von phosphoryliertem Lignin mit ^{31}P -Entkopplung (schwarz) und ohne ^{31}P -Entkopplung (rot). In beiden Ausschnitten war zu erkennen, dass sich die im schwarzen Spektrum vorhandenen Singulets bei der Messung ohne Phosphorentkopplung in Dubletts aufspalteten.	103
Abbildung 80: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes von mit PP compoundiertem phosphoryliertem Lignin vor (oben) und nach der klassenabhängigen Auswertung (unten). Die Durchmischung schien besser als im Falle des unmodifizierten Lignins, aber weitaus schlechter als bei der Verwendung von PA-modifiziertem Lignin sowie dem Einsatz von kommerziellem Haftvermittler mit unmodifiziertem Lignin (vgl. Abbildung 71 und Abbildung 72).	104
Abbildung 81: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes von mit PP compoundiertem phosphoryliertem Lignin mit MAPP vor (oben) und nach der klassenabhängigen Auswertung (unten). Die Durchmischung schien viel besser als im Falle des mit PP compoundierten phosphorylierten Lignins ohne MAPP, aber immer noch weit schlechter als bei der Verwendung von PA-modifiziertem Lignin und dem Einsatz von kommerziellem Haftvermittler mit unmodifiziertem Lignin (vgl. Abbildung 71 und Abbildung 72).	105
Abbildung 82: IR-Spektren von unmodifiziertem Lignin (schwarz) und P-mod. PA-mod. Lignin (rot). Die Bande bei 1757 cm^{-1} zeigte deutlich, dass die Umsetzung mit Propionsäureanhydrid erfolgreich war. Das zuvor sichtbare Signal der P-O-R-Schwingung bei 1004 cm^{-1} war hier nicht mehr deutlich sichtbar.	106
Abbildung 83: ^{31}P -Spektrum von mit PA modifiziertem und anschließend phosphoryliertem Lignin. Im Vergleich zum Spektrum von phosphoryliertem Lignin tauchten zahlreiche neue Signale auf, welche zeigten, dass nach der Umsetzung mit PA noch immer Phosphor am Lignin gebunden war. Eine eindeutige Zuordnung der Signale war bislang nicht möglich.	107
Abbildung 84: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes von mit PP compoundiertem phosphoryliertem Lignin, welches anschließend mit PA modifiziert wurde, vor (oben) und nach der klassenabhängigen Auswertung (unten). Die Durchmischung schien schlechter als im Falle des Einsatzes von MAPP (Abbildung 81). Ferner war keine deutliche Verbesserung im Vergleich mit dem Compound aus phosphoryliertem Lignin und PP zu erkennen (Abbildung 80).	108
Abbildung 85: Auftragung der aus den Experimenten zur Massenverlustkalorimetrie erhaltenen Kurven. Getestet wurde reines PP (schwarz), eine Mischung aus PP und Lignin (rot) sowie ein Compound aus PP und PA-mod. Lignin (blau). Ergebnisse des Compounds aus PP und P-mod. Lignin sind ferner in Grün dargestellt; solche des Compounds aus PP mit P-mod. Lignin und kommerziellem Haftvermittler in Magenta. Schließlich wurde die	

Messung mit einem Compound aus PP und P-mod. PA-mod. Lignin durchgeführt, deren Ergebnisse in Türkis abgebildet sind. Auffällig war die Abweichung des reinen PP von den übrigen Compounds. Während die TTI beim reinen Polymer deutlich höher lag und die t _{flam} kürzer war, waren das pHRR und die THR merklich höher als bei allen anderen Compounds; die pHRR wurde jedoch erst später erreicht. Gute Ergebnisse wurden für die Mischung aus PP und P-mod. Lignin erhalten. Hier konnte etwa die THR von über 90 MJ/m ² auf unter 70 MJ/m ² verbessert werden. Noch bessere Werte für pHRR und THR wurden durch Zugabe von kommerziellem Haftvermittler zu PP und P-mod. Lignin erhalten. Dies könnte auf die – durch das MAPP bedingte – bessere Verteilung des Lignins zurückzuführen sein.	110
Abbildung 86: Konfiguration der zur Compoundierung im Miniextruder verwendeten Schnecken. Die Schnecken weisen im Einzugsbereich Elemente mit hoher Gangbreite auf. Die Schmelze wird anschließend über Förder- und Mischelemente geführt. Der dritten Mischelementreihe ist ein Linkselement nachgeschaltet, welches den Schmelzedruck vor der Entgasungszone absenkt. Schließlich kommen in der Druckaufbauzone Elemente mit niedriger Spalthöhe zum Einsatz. ^[130]	117
Abbildung 87: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Essigsäureanhydrid.	127
Abbildung 88: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Propionsäureanhydrid. Als Katalysator kommt 1-Methylimidazol zum Einsatz.....	128
Abbildung 89: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Palmitinsäurechlorid bzw. Palmitinsäuremethylester.....	129
Abbildung 90: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Perglutan K2.	130
Abbildung 91: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Trimethoxysilanen aus der Dynasylan®-Reihe der Evonik Industries AG.	131
Abbildung 92: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Licocene aus der Produktreihe der Clariant AG. Eine Reaktion der freien Säuregruppe mit einer weiteren OH-Gruppe ist möglich (vgl. Abbildung 6).	132
Abbildung 93: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Maleinsäureanhydrid. Aufgrund der Struktur des Maleinsäureanhydrides ist eine Mehrfachsubstitution oder Vernetzung möglich.....	133
Abbildung 94: Reaktionsschema zur Modifizierung von Flachsfasern mit Undecylensäurechlorid.	134
Abbildung 95: Reaktionsschema zur Synthese von mit Essigsäureanhydrid modifiziertem Lignin nach <i>Thielemans et al.</i> ^[143]	142
Abbildung 96: Reaktionsschema zur Synthese von mit Methacrylsäureanhydrid modifiziertem Lignin nach <i>Thielemans et al.</i> ^[143]	143
Abbildung 97: Reaktionsschema zur Synthese von mit Propionsäureanhydrid modifiziertem Lignin nach <i>Thielemans et al.</i> ^[143]	144
Abbildung 98: Reaktionsschema zur Synthese von mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem Lignin.....	145
Abbildung 99: Reaktionsschema zur Synthese von mit Bernsteinsäureanhydrid modifiziertem Lignin.....	146
Abbildung 100: Reaktionsschema zur Synthese von mit Palmitinsäurechlorid modifiziertem Lignin.....	147
Abbildung 101: Reaktionsschema zur Synthese von mit Dodecylbromid modifiziertem Lignin.	148
Abbildung 102: Reaktionsschema zur Synthese von mit Dimethylsulfat modifiziertem Lignin.	149
Abbildung 103: Reaktionsschema zur Synthese von mit Methyljodid modifiziertem Lignin.	150
Abbildung 104: Modifizierung von Lignin mit P ₂ O ₅	151
Abbildung 105: Modifizierung von mit P ₂ O ₅ modifiziertem Lignin mit Propionsäureanhydrid.	152



Abkürzungsverzeichnis

ABV	Algemeen Belgisch Vlasverbond
REM	Rasterelektronenmikroskop / Rasterelektronenmikroskopie
Abw.	Abweichung
AKD	Alkylketendimer
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
Ca	Kapillarzahl
d	Dublett
DMSO	Dimethylsulfoxid
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
GPC	Gelpermeationschromatographie
ha	Hektar
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
jato	Jahrestonnen
kg	Kilogramm
kW	Kilowatt
M	Molar
m ²	Quadratmeter
MA	Maleinsäureanhydrid
MAPP	Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen
Mio.	Millionen
Mittelw.	Mittelwert
MJ	Megajoule
MMA	Methacrylsäuremethylester
mod.	modifiziert
MPa	Megapascal
NFK	naturfaserverstärkter Kunststoff
OH	Hydroxyl
P	Phosphor
PA	Propionsäureanhydrid
PE	Polyethylen
pHRR	Maximum der Wärmeabgaberate
PMMA	Polymethylmethacrylat

PP	Polypropylen
ppm	parts per million
q	Quartett
r	Tropfenradius; Faserradius
rpm	rounds per minute
s	Singulett / Sekunden
t	Tonnen
t	Triplett
tflam	Brennzeit
T _g	Glastemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THR	Gesamtwärmemenge
TTI	Entzündungszeit
tpHRR	Zeit der maximalen Wärmeabgaberate
vgl.	vergleiche
η _m	Matrixviskosität
σ	Grenzflächenspannung
$\dot{\gamma}$	Scherrate

Literaturverzeichnis

- [1] L. H. Baekeland, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* **1909**, 1(3), 149-161.
- [2] W. Keim, *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, **2012**, John Wiley & Sons, 1. Auflage, Weinheim.
- [3] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*, **2015**, Hanser, 4. Auflage, München.
- [4] P. M. Hergenrother, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1986**, 145(1), 323-341.
- [5] M. Rehahn, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37(1), 18-30.
- [6] Umweltbundesamt, "Bromierte Flammschutzmittel - Schutzengel mit schlechten Eigenschaften?", **2008**, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- [7] H. P. Monner, S. Mühle, P. Wierach, J. Riemenschneider, "Carbon Nanotubes–ein multifunktionaler Leichtbauwerkstoff für die Adaptronik", in *Adaptronic Congress*, **2003**.
- [8] A. Preiss, J.-M. Kraus, "Carbon Nanotubes verleihen Compounds ein einzigartiges Eigenschaftsprofil", in *MaschinenMarkt*, **2009**.
- [9] H.-J. Endres, A. Siebert-Raths, *Technische Biopolymere*, **2009**, Hanser, 1. Auflage, München.
- [10] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, **2014**, Springer, 1. Auflage, Wiesbaden.
- [11] J. Holbery, D. Houston, *Jom* **2006**, 58(11), 80-86.
- [12] H. Nägele, J. Pfitzer, E. Nägele, E. Inone, N. Eisenreich, W. Eckl, P. Eyerer, *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*, **2002**, Springer US, New York.
- [13] B. Kamm, M. Kamm, M. Schmidt, T. Hirth, M. Schulze, *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, **2008**, John Wiley & Sons, Weinheim.
- [14] D. Stewart, *Industrial Crops and Products* **2008**, 27(2), 202-207.
- [15] P. Song, Z. Cao, S. Fu, Z. Fang, Q. Wu, J. Ye, *Thermochimica Acta* **2011**, 518(1), 59-65.
- [16] R. O. Herzog, *Der Flachs. Botanik, Kultur, Aufbereitung, Bleichen und Wirtschaft des Flachses*, **1930**, Springer, 1. Auflage, Berlin.
- [17] O. B.-Y. E. Kvavadze, A. Belfer-Cohen, E. Boaretto, N. Jakeli, Z. Matskevich, T. Meshveliani, *Science* **2009**, 325(5946), 1.

-
- [18] K. D. B. De Wilde, *Flax in Flanders*, **1999**, Lannoo, 1. Auflage, Tielt.
- [19] S. H. B. Mühlethaler, *Tec21* **2004**, 130(18), 3.
- [20] K. P. Mieck, A. Nechwatal, C. Knobelsdorf, *Angew Makromol Chem* **1995**, 224, 73-88.
- [21] D. V. M. Carus, T. Breuer, "Studie zur Markt- und Konkurrenzsituation bei Naturfasern und Naturfaser-Werkstoffen (Deutschland und EU)", **2008**, FNR, Gülzow.
- [22] W. Franke, *Nutzpflanzenkunde*, **1985**, Thieme, 3. Auflage, Stuttgart.
- [23] M. Dambroth, R. Seehuber, *Flachs: Züchtung, Anbau und Verarbeitung*, **1988**, Ulmer, 1. Auflage, Stuttgart.
- [24] A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, *Macromolecular Materials and Engineering* **2000**, 276-277(1), 1-24.
- [25] W. Diepenbrock, G. Fischbeck, K. Heyland, N. Knauer, *Spezieller Pflanzenbau*, **1999**, UTB, 3. Auflage, Stuttgart.
- [26] M. Meub, *Masterarbeit*, **2012**, Darmstadt.
- [27] K. G. Satyanarayana, G. G. C. Arizaga, F. Wypych, *Progress in Polymer Science* **2009**, 34(9), 982-1021.
- [28] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, M. Sain, *Macromolecular Materials and Engineering* **2014**, 299(1), 9-26.
- [29] L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel, *Report for European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE) and European Bioplastics* **2009**, 243.
- [30] D. B. Dittenber, H. V. S. GangaRao, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2012**, 43(8), 1419-1429.
- [31] X. Li, L. G. Tabil, S. Panigrahi, *Journal of Polymers and the Environment* **2007**, 15(1), 25-33.
- [32] M. J. John, R. D. Anandjiwala, *Polymer composites* **2008**, 29(2), 187.
- [33] P. Bataille, L. Ricard, S. Sapieha, *Polymer composites* **1989**, 10(2), 103-108.
- [34] D. N. Saheb, J. Jog, *Advances in polymer technology* **1999**, 18(4), 351-363.
- [35] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jazskiewicz, K. Erdmann, *Composites Science and Technology* **2010**, 70(5), 854-860.

-
- [36] Z. Saleem, H. Rennebaum, F. Pudel, E. Grimm, *Composites Science and Technology* **2008**, 68(2), 471-476.
- [37] R. J. Ehrig, *Plastics Recycling. A Review of Products and Processes*, **1992**, Hanser, 1. Auflage, München.
- [38] A. Hogt, "Modification of polypropylene with maleic anhydride", in *ANTEC '88 Proceedings of the 46th Annual Technical Conference*, **1988**.
- [39] R. Rengarajan, V. R. Parameswaran, S. Lee, M. Vicic, P. L. Rinaldi, *Polymer* **1990**, 31(9), 1703-1706.
- [40] R. Singh, *Progress in polymer science* **1992**, 17(2), 251-281.
- [41] Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, M. Oba, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, 13(8), 1625-1640.
- [42] B. De Roover, M. Slavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras, A. Momtaz, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33(5), 829-842.
- [43] N. G. Gaylord, M. K. Mishra, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1983**, 21(1), 23-30.
- [44] K. Russell, E. Kelusky, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1988**, 26(8), 2273-2280.
- [45] WO9013582A1 (**1990**).
- [46] C. Tzoganakis, Y. Tang, J. Vlachopoulos, A. Hamielec, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1989**, 28(3), 319-350.
- [47] A. S. Bratawidjaja, I. Gitopadmoyo, Y. Watanabe, T. Hatakeyama, *Journal of applied polymer science* **1989**, 37(4), 1141-1145.
- [48] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, Editors, *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, **1990**, John Wiley & Sons, 2. Auflage, Weinheim.
- [49] A. K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59(8), 1329-1336.
- [50] S. Mohanty, S. Nayak, S. Verma, S. Tripathy, *Journal of reinforced plastics and composites* **2004**, 23(6), 625-637.
- [51] R. Aquino, S. Monteiro, J. d'Almeida, *Journal of Materials Science Letters* **2003**, 22(21), 1495-1497.
- [52] M. Beckers, *JEC composites magazine* **2015**, (95), 78-81.

-
- [53] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, *Industrial Crops and Products* **2004**, 20(2), 131-141.
- [54] A. Eudes, Y. Liang, P. Mitra, D. Loqué, *Current Opinion in Biotechnology* **2014**, 26, 189-198.
- [55] K. Freudenberg, *Angewandte Chemie* **1956**, 68(3), 84-92.
- [56] A. L. Korich, K. M. Clarke, D. Wallace, P. M. Iovine, *Macromolecules* **2009**, 42(16), 5906-5908.
- [57] A. Duval, M. Lawoko, *Reactive and Functional Polymers* **2014**, 85, 78-96.
- [58] S. Laurichesse, L. Avérous, *Progress in Polymer Science* **2014**, 39(7), 1266-1290.
- [59] V. K. Thakur, M. K. Thakur, P. Raghavan, M. R. Kessler, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2(5), 1072-1092.
- [60] G. Gellerstedt, G. Henriksson, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, **2008**, Elsevier, Amsterdam.
- [61] M. Brebu, C. Vasile, *Cellulose Chemistry & Technology* **2010**, 44(9), 353.
- [62] M. M. Nassar, G. MacKay, *Wood Fiber* **1984**, 16(3).
- [63] A. Björkman, *Svensk papperstidning* **1956**, 59(13), 477-485.
- [64] T. Ikeda, K. Holtman, J. F. Kadla, H.-m. Chang, H. Jameel, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2002**, 50(1), 129-135.
- [65] H. Sixta, A. Potthast, A. W. Krotschek, *Handbook of Pulp*, **2008**, John Wiley & Sons, Weinheim.
- [66] J. Lora, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, **2008**, Elsevier, Amsterdam.
- [67] Z. Strassberger, S. Tanase, G. Rothenberg, *RSC Advances* **2014**, 4(48), 25310-25318.
- [68] A. Lindner, G. Wegener, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1988**, 8(3), 323-340.
- [69] A. Lindner, G. Wegener, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1989**, 9(4), 443-465.
- [70] A. Lindner, G. Wegener, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1990**, 10(3), 331-350.

-
- [71] A. Lindner, G. Wegener, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1990**, 10(3), 351-363.
- [72] X. Erdocia, A. Toledano, M. Corcuera, J. Labidi, *Chem. Eng. Trans* **2012**, 29, 535-540.
- [73] L. Ferry, G. Dorez, A. Taguet, B. Otazaghine, J. M. Lopez-Cuesta, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 113, 135-143.
- [74] WO9111481A1 (1991).
- [75] A. Kharade, D. Kale, *Journal of applied polymer science* **1999**, 72(10), 1321-1326.
- [76] G. Toriz, F. Denes, R. Young, *Polymer composites* **2002**, 23(5), 806.
- [77] S. Baumberger, C. Lapierre, B. Monties, G. D. Valle, *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59(1-3), 273-277.
- [78] J. Huang, L. Zhang, F. Chen, *Journal of applied polymer science* **2003**, 88(14), 3284-3290.
- [79] B. Košíková, A. Gregorova, A. Osvald, J. Krajčovičová, *Journal of applied polymer science* **2007**, 103(2), 1226-1231.
- [80] S. Mehlhase, *Dissertation*, **2016**, Darmstadt.
- [81] W. Peng, B. Riedl, *Polymer* **1994**, 35(6), 1280-1286.
- [82] R. M. Rowell, D. F. Caulfield, G. Chen, W. D. Ellis, R. E. Jacobson, S. E. Lange, R. Schumann, A. R. Sanadi, J. J. Balatinecz, M. Sain, "Recent advances in agro-fiber/thermoplastic composites", in *Proceedings of the second international symposium on natural polymers and composites, Atibaia, Brazil*, **1998**.
- [83] W. Thielemans, R. P. Wool, *Biomacromolecules* **2005**, 6(4), 1895-1905.
- [84] N. Brushlinsky, J. Hall, S. Sokolov, P. Wagner, *Center of fire statistics.-2012.-Report 17* **2012**.
- [85] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, 63(3), 100-125.
- [86] P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner, *Polymer Engineering*, **2008**, Springer, 1. Auflage, Heidelberg.
- [87] B. Perret, *Dissertation*, **2012**, Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung (BAM), Berlin.
- [88] S. Pack, *Flame Retardants*, **2015**, Springer, London.

-
- [89] K. A. Salmeia, S. Gaan, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 113, 119-134.
- [90] A. Beard, *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie* **2002**, 8(1), 6-8.
- [91] J. Troitzsch, *Plastics flammability handbook*, **2004**, Hanser, 3. Auflage, München.
- [92] M. Döring, J. Diederichs, "Innovative Flame Retardants in E&E Applications - Non-halogenated phosphorus, inorganic and nitrogen flame retardants", Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association, **2009**.
- [93] P. Van Puyvelde, P. Moldenaers, *Rheology Reviews* **2005**, 2005, 101.
- [94] P. v. Puyvelde, *Dissertation*, **1999**, Leuven.
- [95] S. Garkhail, R. Heijenrath, T. Peijs, *Applied Composite Materials* **2000**, 7(5-6), 351-372.
- [96] Ceresana, *Marktstudie Polypropylen*, **2014**, Ceresana Market Intelligence. Consulting., 3. Auflage, Konstanz.
- [97] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77(6), 1708-1710.
- [98] W. Kaminsky, M. Arndt, *Polymer Synthesis/Polymer Catalysis*, **1997**, Springer, Hamburg.
- [99] T. Schuster, *Dissertation*, **2014**, Darmstadt.
- [100] P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen* **2012**, Springer, 8. Auflage, Heidelberg.
- [101] S. Mecking, *Angewandte Chemie* **2001**, 113(3), 550-557.
- [102] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, 67(19-20), 541-547.
- [103] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, **2014**, John Wiley & Sons, 3. Auflage, Weinheim.
- [104] B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer, G. Fontaine, S. Bourbigot, *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 127, 32-43.
- [105] P. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation*, **2011**, Elsevier, 1. Auflage, Oxford.
- [106] J. Coates, *Encyclopedia of analytical chemistry*, **2000**, John Wiley & Sons, Weinheim.

-
- [107] D. I. Bower, W. Maddams, *The vibrational spectroscopy of polymers*, **1989**, Cambridge University Press, 1. Auflage, Cambridge.
- [108] J. L. Koenig, *Spectroscopy of polymers*, **1999**, Elsevier, 1. Auflage, New York.
- [109] S. Al-Malaika, C. Goodwin, S. Issenhuth, D. Burdick, *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 64(2), 145-156.
- [110] M. Baiardo, E. Zini, M. Scandola, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2004**, 35(6), 703-710.
- [111] R. Shanks, A. Hodzic, D. Ridderhof, *Journal of applied polymer science* **2006**, 99(5), 2305-2313.
- [112] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Nanoscale research letters* **2008**, 3(3), 118-122.
- [113] M. M. Mlynek, *Dissertation*, **2014**, Darmstadt.
- [114] C. M. Quintella, G. G. B. Souza, J. B. Maciel, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1998**, 9(6), 521-524.
- [115] P. Gałka, J. Kowalonek, H. Kaczmarek, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, 115(2), 1387-1394.
- [116] A. Granata, D. S. Argyropoulos, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1995**, 43(6), 1538-1544.
- [117] C. Crestini, D. S. Argyropoulos, *Journal of agricultural and food chemistry* **1997**, 45(4), 1212-1219.
- [118] J.-Y. Kim, S. Oh, H. Hwang, U.-J. Kim, J. W. Choi, *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98(9), 1671-1678.
- [119] S.-i. Tohmura, D. S. Argyropoulos, *Journal of agricultural and food chemistry* **2001**, 49(2), 536-542.
- [120] F. Abdelkafi, H. Ammar, B. Rousseau, M. Tessier, R. El Gharbi, A. Fradet, *Biomacromolecules* **2011**, 12(11), 3895-3902.
- [121] F. Chen, H. Dai, X. Dong, J. Yang, M. Zhong, *Polymer Composites* **2011**, 32(7), 1019-1025.
- [122] H. Sadeghifar, C. Cui, D. S. Argyropoulos, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51(51), 16713-16720.
- [123] P. Müller, *Dissertation*, **2013**, Heidelberg.

-
- [124] R. Weber, B. Kuch, *Environment international* **2003**, 29(6), 699-710.
- [125] C. A. de Wit, *Chemosphere* **2002**, 46(5), 583-624.
- [126] R. J. Law, C. R. Allchin, J. De Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, C. A. De Wit, *Chemosphere* **2006**, 64(2), 187-208.
- [127] C. A. de Wit, D. Herzke, K. Vorkamp, *Science of the Total Environment* **2010**, 408(15), 2885-2918.
- [128] B. Prieur, *Dissertation*, **2016**, Lille.
- [129] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, **2004**, John Wiley & Sons, 3. Auflage, Weinheim.
- [130] K. Kohlgrüber, M. Bierdel, *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, **2007**, Hanser, 1. Auflage, München.
- [131] D. Dai, *Dissertation*, **2012**, London.
- [132] D. Dai, M. Fan, *Materials Sciences and Applications* **2010**, 1(06), 336.
- [133] D. Dai, M. Fan, *Vibrational Spectroscopy* **2011**, 55(2), 300-306.
- [134] M. Fan, D. Dai, B. Huang, *Fourier transform–materials analysis*, **2012**, InTech, Rijeka.
- [135] M. Fan, D. Dai, A. Yang, *International Journal of Polymeric Materials* **2011**, 60(13), 1026-1040.
- [136] L. Mwaikambo, M. Ansell, *Die angewandte makromolekulare Chemie* **1999**, 272(1), 108-116.
- [137] S. Borysiak, B. Doczekalska, *Holz als Roh-und Werkstoff* **2006**, 64(6), 451-454.
- [138] H. Becker, W. Berger, *Organikum* **1996**, Johann Ambrosius Barth Verlag, 20. Auflage, Heidelberg, Leipzig.
- [139] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **2011**, Georg Thieme Verlag, 8. Auflage, Stuttgart, New York.
- [140] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2008**, 82(1), 170-177.
- [141] K. K. Pandey, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 71(12), 1969-1975.
- [142] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Fuel* **2007**, 86(12–13), 1781-1788.

-
- [143] W. Thielemans, R. P. Wool, *Biomacromolecules* **2005**, 6(4), 1895-1905.
- [144] Y. Chen, N. M. Stark, Z. Cai, C. R. Frihart, L. F. Lorenz, R. E. Ibach, *BioResources* **2014**, 9(3), 5488-5500.
- [145] H. F. Lewis, F. E. Brauns, M. A. Buchanan, E. B. Brookbank, *Industrial & Engineering Chemistry* **1943**, 35(10), 1113-1117.

Marcel Meub
Wiesenstraße 42
64331 Weiterstadt

29.06.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Marcel Meub

Marcel Meub
Wiesenstraße 42
64331 Weiterstadt

29.06.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Marcel Meub

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname:	Meub, Marcel
Geburtsdatum und -ort:	20.03.1988, Worms
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Studium

01/2013-06/2016	Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit & Systemzuverlässigkeit (LBF) Dissertation auf dem Thema: „Modifizierung nachhaltiger Materie zur Eigenschaftsverbesserung von Compounds mit Thermoplasten“
04/2012-12/2012	Deutsches Kunststoff-Institut (seit 07/2012 Fraunhofer LBF) Masterarbeit auf dem Thema: „Hydrophobierung von Flachsfasern zur optimierten Adhäsion an Polyolefinen“
10/2010-12/2012	Technische Universität Darmstadt Masterstudium der Chemie mit dem Schwerpunkt Makromolekulare Chemie sowie den Hauptfächer Organische Chemie und Biochemie
05/2010-07/2010	Deutsches Kunststoff-Institut Bachelorarbeit auf dem Thema: „Suspensionspolymerisation von porösen Pulverkörnern für den 3D-Druck“
10/2007-10/2010	Technische Universität Darmstadt Bachelorstudium der Chemie

Schule

08/2004-07/2007	Lessing-Gymnasium Lampertheim, Hessen Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
08/1998-07/2004	Erich Kästner-Schule Bürstadt (Gymnasialer Zweig) Abschluss: Mittlere Reife

Marcel Meub